

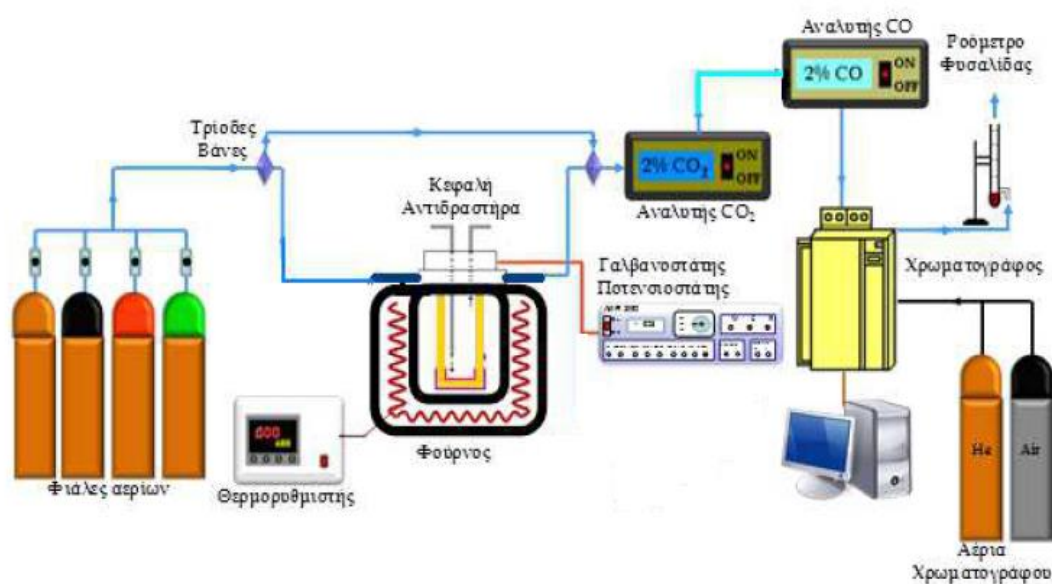


Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Πολυτεχνική Σχολή

Διπλωματική εργασία:

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ
ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΝΘΡΑΚΑ**



Στρογγύλης Βασίλης A.E.M.:1082

Τσομπανάκη Νίκη A.E.M.:1099

Υπεύθυνος: Επίκουρος Καθηγητής Γεώργιος Μαρινέλλος

Κοζάνη 2014

Περίληψη

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η χρήση του Co-CeO₂ ως υλικό ανόδου σε κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC, με άμεση τροφοδοσία άνθρακα (DCFC). Καθώς η κυψέλη καυσίμου λειτουργούσε ως αντιδραστήρας μεμβράνης πραγματοποιήθηκαν 7 είδη πειραμάτων. Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση της σύστασης της ανόδου (20, 40 και 60 wt.% Co/CeO₂) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 700, 750 και 800°C, υπό ροή He. Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση του φέροντος αερίου (He ή CO₂) στην απόδοση της κυψέλης, χρησιμοποιώντας ως άνοδο 20 wt% Co/CeO₂, στους 700, 750 και 800°C. Έπειτα μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του CO₂ στους 750 °C με χρήση της βέλτιστης ανόδου (20 wt.% Co/CeO₂) και παράγοντα αεριοποίησης (CO₂). Η επίδραση της ογκομετρικής παροχής του αερίου τροφοδοσίας (100% CO₂), που κυμάνθηκε από 10 έως 70 cm³/min, στην απόδοση της κυψέλης στους 750°C διερευνήθηκε μετέπειτα. Καταλύτης 400mg 20% Co/CeO₂ προστέθηκε στα 800 mg λιγνίτη, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του στην απόδοση της κυψέλης τόσο υπό τη ροή He όσο και υπό τη ροή CO₂. Στη συνέχεια ένα ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) αναμίχθηκαν με λιγνίτη σε αναλογία βάρους άνθρακα/ανθρακικών αλάτων 4:1, προκειμένου να μελετηθεί και η επίδραση των τετηγμένων ανθρακικών αλάτων στην απόδοση της κυψέλης. Τέλος μελετήθηκε η προσθήκη καταλύτη 400mg 20% Co/CeO₂ σε συνδυασμό με προσθήκη ευτηκτικού μίγματος ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) στην απόδοση της κυψέλης. Τα αποτελέσματα ερμηνεύονται με βάση την ηλεκτροχημική συμπεριφορά της κυψέλης.

Ευχαριστίες

Αρχικά θέλουμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μας, τον Μόνιμο Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Μαρνέλλο Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση του κατά την διάρκεια της δουλείας μας. Επίσης ευχαριστούμε τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Κακλίδη Νικόλαο για την καθοδήγηση, την κατανόηση και την πολύτιμη βοήθεια του.

Στρογγύλης Βασίλης
Τσομπανάκη Νίκη

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	ii
Ευχαριστίες.....	iii
Κατάλογος σχημάτων.....	vii
Κατάλογος πινάκων.....	ix
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ενέργεια και περιβάλλον.....	1
1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.....	6
1.4 Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου.....	7
1.5 Δομή της διπλωματικής.....	9
Βιβλιογραφία.....	10
Κεφάλαιο 2 : Κυψέλες καυσίμου.....	11
2.1. Ιστορική αναδρομή.....	11
2.2. Αρχή λειτουργίας.....	12
2.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου.....	15
2.4. Θερμοδυναμική ανάλυση.....	16
2.5. Ηλεκτροχημική κινητική.....	18
2.6. Τύποι κυψελών καυσίμου.....	22
2.6.1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alcaline Fuel Cells, AFC).....	24
2.6.2. Κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEMFC).....	25
2.6.3. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC).....	26
2.6.4.Κυψέλες καυσίμου τετηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells,MCFC).....	27
2.6.5. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC).....	29
2.7. Εμπορικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου.....	35
2.7.1. Εφαρμογές στα μέσα μεταφοράς.....	37
2.7.2 Εφαρμογές για οικιστική και προσωπική χρήση.....	41
2.7.3. Εφαρμογές σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.....	41
2.8. Κυψέλες καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα (Direct Carbon Fuel Cells, DCFC).....	43
2.8.1. Ιστορική αναδρομή.....	44
2.8.2. Αρχή λειτουργίας.....	46
2.8.3. Απόδοση.....	50

2.8.4. Καύσιμα για κυψέλες καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα	52
2.9. Τύποι κυψέλων καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα.....	52
2.9.1. Τετηγμένο άλας (KOH, NaOH) ως ηλεκτρολύτης.....	53
2.9.2. Τηγμένο ανθρακικό άλας (Li , Na , K) ως ηλεκτρολύτης	54
2.9.3. Κεραμικά αγωγοί ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτες (ενισχυμένη ζιρκόνια, ενισχυμένη δημητρία).....	55
2.9.4. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με άμεση χρήση άνθρακα (DC-SOFC)	57
2.10. Απόδοση της κυψέλης. Η επίδραση της σύνθεσης του άνθρακα	72
2.10.1. Ο ρόλος των μετάλλων στον άνθρακα.....	72
Βιβλιογραφία	77
Κεφάλαιο 3 : Πειραματικό μέρος.....	81
3.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης	81
3.1.1. Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων	82
3.1.2. Αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ / κυψέλη καυσίμου.....	83
3.1.3. Σύστημα θέρμανσης.....	84
3.1.4. Αναλυτικές και ηλεκτροχημικές συσκευές.....	86
3.2. Σύνθεση των υλικών.....	90
3.2.1. Προσθήκη καταλύτη στην τροφοδοσία του άνθρακα	91
3.2.2. Προσθήκη ανθρακικών αλάτων στην τροφοδοσία του άνθρακα	91
3.2.3. Χαρακτηρισμός του καυσίμου.	91
3.3. Χημικές ιδιότητες του καυσίμου λιγνίτη.....	92
3.4. Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων.....	95
3.5 Μετρήσεις ελέγχου ενεργότητας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.....	96
3.6. Ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση O ₂ ⁻ . Έλεγχος ενεργότητας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.	97
3.7. Κατασκευή και έλεγχος της DCFC	98
3.8. Μετρήσεις κυψέλης καυσίμου	100
3.9. Κύρια χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.....	105
Βιβλιογραφία	109
Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα πειραμάτων	111
4.1. Επίδραση της σύστασης της ανόδου στην απόδοση της κυψέλης υπό τη ροή Ηλίου (He).....	111
4.2. Επίδραση του αερίου τροφοδοσίας (He ή CO ₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου	113

4.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του αερίου τροφοδοσίας (CO ₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.....	114
4.4. Επίδραση της ογκομετρικής παροχής του αερίου τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.....	116
4.5. Επίδραση της προσθήκης καταλύτη υπό τη ροή He στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.....	118
4.6. Επίδραση της προσθήκης καταλύτη υπό τη ροή CO ₂ στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.....	119
4.7. Επίδραση της προσθήκης ευτηκτικού μίγματος ανθρακικών αλάτων στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.	121
4.8. Επίδραση της προσθήκης καταλύτη και ανθρακικών αλάτων υπό τη ροή CO ₂ στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.....	122
Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα-προτάσεις	124

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου, εκφρασμένη σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.	2
Σχήμα 1.2: Σύγκριση της κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με την κυψέλη καυσίμου.	8
Σχήμα 2.1 : Ηλεκτρόλυση του νερού	13
Σχήμα 2.2: Κυψέλη καυσίμου με H_2 ως καύσιμο και O_2 ως οξειδωτικό.	14
Σχήμα 2.3 :Κυψέλη καυσίμου.....	14
Σχήμα 2.4 : Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με χρήση κυψελών καυσίμου. [1].....	16
Σχήμα 2.5 : Σύγκριση της απόδοσης κυψέλης καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).....	18
Σχήμα 2.6 : Καμπύλη τάσης-πυκνότητας ρεύματος κυψέλης καυσίμου.....	20
Σχήμα 2.7: Τυπική διάταξη μιας SOFC κυψέλης.	30
Σχήμα 2.8 : Εναλλακτικά υλικά για SOFC.....	30
Σχήμα 2.9 : Άνοδος και κάθοδος SOFC κυψέλης.	32
Σχήμα 2.10 : SOFC κυψέλη επίπεδης γεωμετρίας.	34
Σχήμα 2.11 : SOFC κυψέλη κυλινδρικής γεωμετρίας.	35
Σχήμα 2.12 : Πρόβλεψη παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου.	36
Σχήμα 2.13 : Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου ανά εφαρμογή και ανά χώρα.....	37
Σχήμα 2.14 : Η κατανομή των παραγόμενων κυψελών καυσίμου ανά είδος το έτος 2007.	38
Σχήμα 2.15 : Γεωγραφική κατανομή των εταιριών και ερευνητικών κέντρων που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου.	38
Σχήμα 2.16 : Πρότυπα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου.	39
Σχήμα 2.17 : Σύγκριση αποδόσεων των κυψελών καυσίμου και των μηχανών εσωτερικής καύσης. ...	39
Σχήμα 2.18 : Κινητό τηλέφωνο με μπαταρία κυψέλης καυσίμου τροφοδοσίας μεθανόλης.	41
Σχήμα 2.19 : Σχηματική παράσταση ενός πάρκου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.....	42
Σχήμα 2.20 : Πρόβλεψη της εικόνας της οικονομίας του υδρογόνου στο μέλλον. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να βασίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πηγές.	43
Σχήμα 2.21 : Θεωρητική απόδοση κυψελών καυσίμου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.	51
Σχήμα 2.22 : Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος δυναμικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα.	61
Σχήμα 2.23: Οξειδωση του καυσίμου σε μία αποκολλημένου τύπου SOFC κυψέλη άμεσης χρήσης άνθρακα.	66
Σχήμα 2.24 : Σύστημα αεριοποίησης ενός σταδίου.	69
Σχήμα 2.25 : Σύστημα αεριοποίησης δυο σταδίων (IDG).....	70
Σχήμα 2.26 : Σύστημα αεριοποίησης ATG.....	71
Σχήμα 2.27 : Ποσοστό % CO συναρτήσσει της θερμοκρασίας και της παρουσίας σιδήρου.	74
Σχήμα 2.28 : Απόδοση κυψέλης για διαφορετικά υλικά ανόδου(κυψέλη 1 καθαρό Ag στην άνοδο, κυψέλη 2 Ag-GDC στην άνοδο, κυψέλη 3 Ag-GDC στην άνοδο με Fe).	74
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.	81
Σχήμα 3.2 : Ροόμετρα μάζας (Tylan FM 360).....	82
Σχήμα 3.3 : Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας.....	84
Σχήμα 3.4: Φούρνος που στο εσωτερικό του τοποθετείται ο αντιδραστήρας.	85
Σχήμα 3.5 : Θερμορρυθμιστής.	85
Σχήμα 3.6 : Αριστερά ο χρωματογράφος SRI 8610B και δεξιά το ροόμετρο φυσαλίδας.	86
Σχήμα 3.7 : Γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 2053).....	87
Σχήμα 3.8 : Ηλεκτροχημικός σταθμός Princeton Applied Research.....	87

Σχήμα 3.9 : Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.	88
Σχήμα 3.10 : Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.	89
Σχήμα 3.11: Φάσμα FTIR του λιγνίτη.	93
Σχήμα 3.12 : Προφίλ απώλειας μάζας του λιγνίτη σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας σε αδρανή N ₂ και δραστική CO ₂ ατμόσφαιρα.	95
Σχήμα 3.13 : Q πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα δύο ηλεκτροδίων.	96
Σχήμα 3.14 : Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου.	99
Σχήμα 3.15 : Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου.	100
Σχήμα 3.16 : Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου. [12].	103
Σχήμα 3.17 : Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος.	104
Σχήμα 3.18 : Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.	106
Σχήμα 3.19 : Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα.	107
Σχήμα 4.1 : Επίδραση της σύστασης της ανόδου στην απόδοση της κυψέλης και στη σύνθετη αντίσταση υπό ροή He στους α) 700 °C, β) 750 °C και γ) 800 °C. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη; Ροή He=30 ml/min.	112
Σχήμα 4.2 : Επίδραση του παράγοντα αεριοποίησης (He ή CO ₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη; Αέριο τροφοδοσίας (He ή CO ₂) ροή=30 ml/min.	114
Σχήμα 4.3 : Επίδραση της συγκέντρωσης του αερίου τροφοδοσίας (CO ₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, ροή CO ₂ =30 ml/min.	116
Σχήμα 4.4 : Επίδραση της παροχής του αερίου τροφοδοσίας (CO ₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, ροή CO ₂ =10-70 ml/min.	117
Σχήμα 4.5 : Επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 400mg 20% Co/CeO ₂ , ροή He=30 ml/min.	119
Σχήμα 4.6 : Επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 400mg 20% Co/CeO ₂ , ροή CO ₂ =30 ml/min.	120
Σχήμα 4.7 : Επίδραση της προσθήκης ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 200mg ανθρακικά άλατα, ροή CO ₂ =30 ml/min.	122
Σχήμα 4.8 : Επίδραση της προσθήκης καταλύτη και ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 200mg ανθρακικά άλατα, 400mg 20% Co/CeO ₂ , ροή CO ₂ =30 ml/min.	123
Σχήμα 5.1 : Συγκριτικό διάγραμμα της προσθήκης καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων.	134

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1.....	23
Πίνακας 2.2.....	23
Πίνακας 2.3 : Αντιδράσεις ανόδου και καθόδου των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου	24
Πίνακας 2.4. Σύνοψη των χαρακτηριστικών απόδοσης της κυψέλης φυσικής επαφής τύπου	63
Πίνακας 2.5. Σύνοψη των χαρακτηριστικών απόδοσης της SOFC37 κυψέλης αποκολλημένου τύπου .	64
Πίνακας 2.6: Επίδραση των μεταλλικών οξειδίων σε τέφρα άνθρακα στην ηλεκτροχημική απόδοση των MCFC κυψελών.	73
Πίνακας 2.7: Καταλυτικές επιδράσεις συγκεκριμένων προσθηκών άνθρακα στην απόδοση της SOFC κυψέλης αποκολλημένου τύπου με τροφοδοσία CO ₂	75
Πίνακας 2.8 : Επίδραση των διαφορετικών υλικών της ανόδου στην απόδοση της κυψέλης	76
Πίνακας 3.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του λιγνίτη.....	93
Πίνακας 3.2 : Σύσταση μεταλλικών στοιχείων του λιγνίτη	93

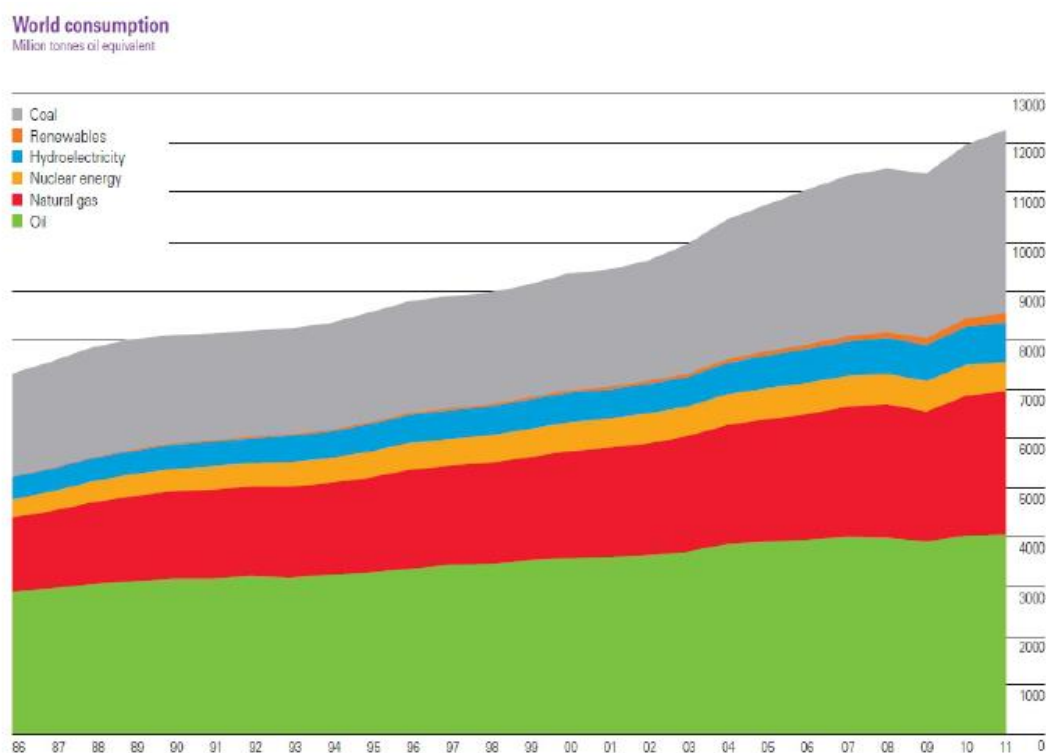
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Ο άνθρακας είναι μακράν η πιο άφθονη, οικονομική και ευρέως καταναυημένη πηγή ορυκτών πόρων, αντιπροσωπεύοντας σήμερα περισσότερο από το 30% της παγκόσμιας ενέργειας, αναφέροντας τον πρωταρχικό ρόλο του άνθρακα στο εγγύς μέλλον . Τα συμβατικά καύσιμα αφενός είναι ανομοιόμορφα καταναυημένα στον πλανήτη ,αφετέρου ποσοτικά πεπερασμένα. Όμως αρκετά σημαντικά ζητήματα που σχετίζονται με τη χαμηλή αποδοτικότητα των συμβατικών θερμικών κύκλων και τις αυξημένες εκπομπές των επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων, καθιστούν αυτή τη διαδικασία ακατάλληλη για ένα βιώσιμο μέλλον. Εξαιτίας αυτού, δόθηκε μεγάλη έμφαση αφενός στην έρευνα για την αξιοποίηση καθώς και στη χρήση φθηνών και αυτοχθόνων ενεργειακών πόρων, όπως είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, και στη χρήση αποδοτικότερων διατάξεων μετατροπής ενέργειας, όπως οι κυψέλες καυσίμου. Μετά τις τελευταίες ενεργειακές κρίσεις της δεκαετίας του 70' και του 80', που επηρέασαν σημαντικά την παγκόσμια οικονομία, παρουσιάζεται ολοένα αυξημένο ενδιαφέρον των κατεχοχών μη πετρελαιοπηγών χωρών καθώς και αυτών με υψηλές ενεργειακές καταναλώσεις για την εξεύρεση νέων <<καθαρότερων>> ενεργειακών πηγών και διατάξεων.

1.2 Ενέργεια και περιβάλλον

Το πετρέλαιο, όπως και τα άλλα ορυκτά καύσιμα, έχουν παίξει κυρίαρχο λόγο για πάρα πολύ καιρό στον παγκόσμιο ενεργειακό χάρτη. Υπάρχουν όμως κάποιου σημαντικοί λόγοι για να ανατραπεί η παρούσα κατάσταση. Έχει προβλεφθεί [1], ότι η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου θα κορυφωθεί κάπου κοντά στο 2015 και σ' αυτό το σημείο είναι πολύ πιθανό η ζήτηση να ξεπεράσει κατά πολύ τις δυνατότητες παραγωγής του. Αύτη η πιθανή ανεπάρκεια θα μπορούσε ίσως να ικανοποιηθεί από πετρέλαιο παραγόμενο από μη συμβατικές πηγές όπως σχιστόλιθους πετρελαίου ή πίσσα, αν και θα ήταν πολύ δύσκολο να συλλάβει κανείς πώς πετρέλαιο παραγόμενο από τέτοιες πρώτες ύλες θα μπορούσε να πωληθεί στα τρέχοντα επίπεδα τιμή πώλησης του πετρελαίου.



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας ανά πηγή καυσίμου, εκφρασμένη σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου.

Παρομοίως, το φυσικό αέριο γίνεται όλο και λιγότερο διαθέσιμο. Για παράδειγμα τα αποθέματα στη Βόρεια Θάλασσα μειώνονται σημαντικά και το Ηνωμένο Βασίλειο αρχίζει να εισάγει σημαντικές ποσότητες φυσικού αερίου από τη Σιβηρία και από χώρες με ασταθή πολιτικά καθεστάτα. Εξίσου σημαντικό είναι το θέμα της διασφάλισης των ενεργειακών παροχών. Εν μέρει ως συνέπεια της έλλειψης ορισμένων αποθεμάτων φυσικών καυσίμων, αλλά κυρίως λόγω πολιτικών προβλημάτων, πολλά απ' τα αναπτυγμένα έθνη επιθυμούν να εξασφαλίσουν την προμήθεια ενέργειας και γι' αυτό θέτουν σε εφαρμογή σημαντικές αλλαγές στον ενεργειακό τομέα.

Επιπρόσθετα, ένα τεράστιο ποσοστό της παραγόμενης ενέργειας και κυρίως της ηλεκτρικής ενέργειας, ειδικά στην Ελλάδα, προέρχεται από την καύση του άνθρακα με τη μορφή λιγνίτη ή άλλων γαιανθράκων σε λιγνιτικές μονάδες. Αυτή τη στιγμή στην χώρα μας, ο άνθρακας αποτελεί την κατεξοχήν πηγή για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καταλαμβάνοντας μερίδιο άνω του 70%. Η πραγματική ενεργειακή απόδοση (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια) από την καύση του άνθρακα είναι

υποπολλαπλάσια της ενέργειας (θερμότητα) που απελευθερώνεται από την αντίδραση καύσης του και δεν ξεπερνά στην καλύτερη περίπτωση το 40% για συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας. Στο γεγονός αυτό, της χαμηλής συνολικής ενεργειακής απόδοσης (μη τέλεια καύση και θερμικές απώλειες στο σύστημα και επίσης κατά τη μετατροπή από μια μορφή ενέργειας σε άλλη), οφείλεται η μεγάλη παραγωγή αερίων εκπομπών του θερμοκηπίου ανά μονάδα εισαγόμενης ή παραγόμενης ενέργειας και η σημαντική συμβολή άλλων αερίων εκπομπών (SO₂, NO_X, CO) στο φαινόμενο της όξινης βροχής και στην αιθαλομίχλη. Η μελλοντική αξιοποίηση του άνθρακα θα εξαρτηθεί από τη δυνατότητα των ηλεκτροπαραγωγών μονάδων άνθρακα να υιοθετήσουν καθαρές και αποδοτικές τεχνολογίες καύσης, ώστε να προσαρμοστούν στο αυστηρό πλαίσιο των περιβαλλοντικών απαιτήσεων του «Πρωτοκόλλου του Κιότο» και των αυστηρών Ευρωπαϊκών προδιαγραφών για νέες εγκαταστάσεις καύσης.

Περιβαλλοντικοί λόγοι όμως είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας που θα επιφέρει τις μεγαλύτερες αλλαγές στον τομέα της ενέργειας. Η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, για παράδειγμα, είναι ένα ανησυχητικό που οφείλεται στην αλματώδη τεχνολογική ανάπτυξη των τελευταίων ετών και ειδικότερα στη χρήση των ορυκτών καυσίμων [2]. Η συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, οι χλωροφθοράνθρακες και το μεθάνιο στην ατμόσφαιρα, έχει αυξηθεί σημαντικά και οι υπολογισμοί δείχνουν ότι αν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα όσον αφορά στις ανθρώπινες δραστηριότητες η επίδραση του φαινομένου θα διπλασιασθεί σε λιγότερο από 50 χρόνια. Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας εξέλιξης θα οδηγούσε σε αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1.5-6°C, μια αύξηση της μέσης θερμοκρασίας χωρίς προηγούμενο εδώ και 125000 έτη. Άρα οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου πρέπει να μειωθούν σημαντικά και ειδικά το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από την εκμετάλλευση πηγών ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας. Συνεπώς οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η χρήση τέτοιων πηγών πρέπει να μετριαστεί, εκτός αν υπάρξουν σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση των διεργασιών μετατροπής της ενέργειας και στην μετατόπιση του ενεργειακού μίγματος σε μη συμβατικές μορφές ενέργειας.

Τα <<αέρια του θερμοκηπίου>> είναι περίπου 20 και έχουν όγκο μικρότερο από το 1% του συνολικού όγκου της ατμόσφαιρας. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι οι υδρατμοί (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), οι χλωροφθοράνθρακες αυτών (CFC₅) και το τροποσφαιρικό όζον (O₃). Κάθε μεταβολή στις συγκεντρώσεις αυτών των αερίων, διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο, προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου κλιματικές αλλαγές. Οι υδρατμοί, αν και απορροφούν το 65% της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δεν φαίνεται να έχουν επηρεαστεί άμεσα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων αερίων έχουν μεταβληθεί σημαντικά, με σημαντικότερη τη μεταβολή του CO₂, καθώς αποτελεί αέριο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα με την καύση του πετρελαίου, του γαιάνθρακα και άλλων ορυκτών καυσίμων.

Η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με ρύπους, που προέρχονται κυρίως από την χρήση των ορυκτών καυσίμων, κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να δημιουργήσει ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης. Σε αυτήν την περίπτωση έχει επικρατήσει να λέγεται ότι υπάρχει <<νέφος>>, με ανυπολόγιστες συνέπειες στην δημόσια υγεία, το φυσικό περιβάλλον και τα κατασκευαστικά υλικά. Το νέφος παρουσιάζεται σε δύο μορφές:

- i. το νέφος καπνομίχλης που σχηματίζεται όταν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση ρύπων, όπως το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια, σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή υγρασία και
- ii. το φωτοχημικό νέφος που εμφανίζεται όταν υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια, μικρή σχετικά υγρασία και υψηλή συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων, μονοξειδίων του άνθρακα και των δευτερογενών προϊόντων τους.

Ας σημειωθεί ότι όλοι οι προαναφερόμενοι ρύποι προέρχονται κυρίως από σταθερές και κινητές διεργασίες παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Βάσει των παραπάνω το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο ενέκρινε μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για την κλιματική και ενεργειακή πολιτική με στόχο την καταπολέμηση της αλλαγής του κλίματος και την αύξηση της ενεργειακής ασφάλειας της ΕΕ, ενισχύοντας

παράλληλα την ανταγωνιστικότητα της και την μετατροπή της σε μια αποδοτική από ενεργειακή άποψη αειφόρο οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα.

Οι απαιτήσεις που υιοθετήθηκαν από τους αρχηγούς κρατών και κυβερνήσεων αφορούσαν:

- τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% κάτω από τα επίπεδα του 1990
- το 20% της κατανάλωσης ενέργειας της ΕΕ να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές
- τη μείωση κατά 20% στη χρήση πρωτογενούς ενέργειας σε σύγκριση με τα προβλεπόμενα επίπεδα μέσω της βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης.

Καθόσον αφορά την ΕΕ, το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο, στις 12 Δεκεμβρίου 2008 (μαζί με το ευρωπαϊκό σχέδιο ανάκαμψης), και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, στις 17 Δεκεμβρίου 2008, ενέκριναν το πακέτο προτάσεων της Επιτροπής, αποκαλούμενο «ενέργεια-κλίμα» ή «σχέδιο 20-20-20», λόγω του ότι θέτει στόχους για την ενέργεια και το κλίμα στην ΕΕ για το έτος 2020. Το πακέτο υλοποιεί τη δέσμευση της ΕΕ να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου της Κοινότητας κατά τουλάχιστον 20%σχετικά με τα επίπεδα του 1990 έως το 2020 και, κατά 30% υπό την προϋπόθεση ότι θα υπάρξουν δεσμεύσεις για συγκεκριμένες μειώσεις των εκπομπών από άλλες ανεπτυγμένες χώρες και ότι οι πιο προηγμένες οικονομικά αναπτυσσόμενες χώρες θα συμβάλλουν ανάλογα με τις υποχρεώσεις και τις δυνατότητές τους.

Το πακέτο «ενέργεια κλίμα» ενσωματώνει τις πολιτικές της ΕΕ για την αντιμετώπιση της αλλαγής του κλίματος, τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου, την επίτευξη βιώσιμης ανάπτυξης, την ενίσχυση της ασφάλειας του εφοδιασμού και την υλοποίηση της στρατηγικής της Λισαβόνας για την καινοτομία .

Το νομοθετικό πακέτο περιλαμβάνει:

- 1) Βελτίωση του ευρωπαϊκού συστήματος εμπορίας εκπομπών
- 2) Επιμερισμό της προσπάθειας μείωσης των αερίων θερμοκηπίου
- 3) Προώθηση της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές
- 4) Γεωλογική αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα
- 5) Περιορισμό των εκπομπών CO₂ από επιβατικά αυτοκίνητα, και

6) Αυστηρότερες προδιαγραφές για τα καύσιμα

Για την επίτευξη του σχεδίου 20-20-20 δεν αρκεί να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης στα ήδη υπάρχουσα συστήματα μετατροπής ενέργειας και αυτό διότι θα συνεχίσουν να εκπέμπουν ρύπους στο περιβάλλον. Απαιτείται λοιπόν η χρήση καυσίμων τα οποία θα είναι φιλικά προς το περιβάλλον και δεν θα εκπέμπουν ρύπους σε αυτό. Τέτοια καύσιμα είναι η βιομάζα και το (H₂) όταν αυτό παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο τρόπος με τον οποίο το H₂ παράγεται από τις Α.Π.Ε. είναι κυρίως η ηλεκτρόλυση, δεν ενδείκνυται όμως γιατί ακόμα είναι ακριβή και δεν υπάρχει η υποδομή. Η βιομάζα ωστόσο είναι πολλά υποσχόμενη και μπορεί να συμβάλλει σε μεγάλο βαθμό στην επίτευξη του σχεδίου 20-20-20.

1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Όλα τα προαναφερθέντα προβλήματα καθιστούν σχεδόν επιτακτική την ανάγκη εύρεσης λύσης για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Οι λύσεις που έχουν προταθεί αφορούν στην χρήση των εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.), από τις οποίες μπορεί να παραχθεί «καθαρή» ενέργεια. Ωστόσο, η απαιτούμενη τεχνολογία για την εκμετάλλευση των συγκεκριμένων μορφών ενέργειας δεν έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα το κόστος τους να είναι ακόμη απαγορευτικό σε σχέση με το κόστος παραγωγής ισχύος από ορυκτά καύσιμα.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια την ηλιακή ενέργεια, το κόστος εγκατάστασης για την παραγωγή ενέργειας για οικιακή χρήση αγγίζει τα 3500-4000\$/KWe. Άλλα μειονεκτήματα της ηλιακής ενέργειας, είναι ότι μπορεί να αξιοποιηθεί συγκεκριμένες ώρες της ημέρας, ενώ δεν συνιστάται σε περιοχές χαμηλής ηλιοφάνειας. Το κόστος εγκατάστασης για παραγωγή ενέργειας για οικιακή χρήση μέσω της αιολικής ενέργειας κυμαίνεται στο εύρος των 4000-6000\$/KWe, ενώ τα σημεία που μπορεί να τοποθετηθεί η ανεμογεννήτρια είναι περιορισμένα, λόγω του μεγέθους της, του μεγάλου θορύβου που δημιουργεί και της διαθεσιμότητας αέρα σε εκείνη την περιοχή. Η γεωθερμική είναι μια ακόμα πιο ειδική μορφή ενέργειας αφού μπορεί να αξιοποιηθεί μόνο σε ορισμένες χώρες του πλανήτη (π.χ. Ισλανδία), όπου υφίσταται μεγάλο γεωθερμικό δυναμικό. Η υδροδυναμική ενέργεια μπορεί να συμβάλλει κατά μεγάλο ποσοστό στην

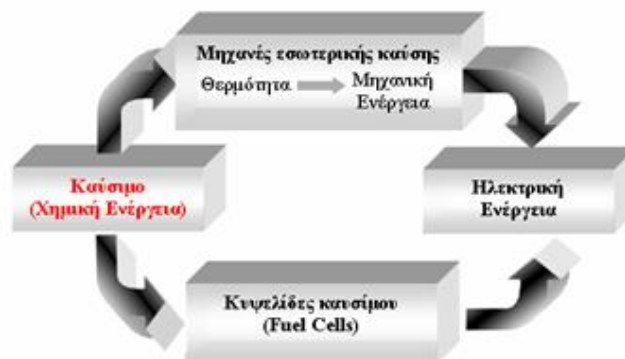
παραγωγή «πράσινης» ενέργειας, αλλά χαρακτηρίζεται από αρκετά σημαντικά μειονεκτήματα όπως το μεγάλο κόστος κατασκευής των φραγμάτων, η δυσκολία εύρεσης του κατάλληλου σημείου κατασκευής του αλλά και η διατάραξη του οικοσυστήματος ως επακόλουθη συνέπεια. Τέλος η βιομάζα αποτελεί μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή, η οποία δεν συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεδομένου ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από την καύση της, είναι περίπου ίση με αυτή που προσλαμβάνεται από τα φυτά κατά τις διεργασίες ανάπτυξης τους και μέσω θερμοχημικών (αεριοποίηση, πυρόλυση) και βιοχημικών (αναερόβια χώνευση) διεργασιών είναι δυνατό να μετατραπεί σε αέρια και υγρά βιοκαύσιμα. Όμως η ευρεία χρήση της προϋποθέτει την καλλιέργεια τεράστιων αγροτικών εκτάσεων οι οποίες είναι ήδη απαραίτητες για την καλλιέργεια σιτηρών. Είναι λοιπόν φανερό ότι οι παραπάνω Α.Π.Ε., αν και είναι φιλικές προς το περιβάλλον και πρακτικά ανεξάντλητες, εντούτοις δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα κυρίως λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής των εγκαταστάσεων για την εκμετάλλευσή τους, της εξαρτώμενης διαθεσιμότητάς τους από τις καιρικές συνθήκες, αλλά και της αδυναμίας προσαρμογής τους στις διακυμάνσεις ζήτησης ενέργειας, και της μη ευελιξίας τους για παραγωγή ισχύος για οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές.

1.4 Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχει υποστηριχτεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και θεωρείται από πολλούς η βάση για το μέλλον του ενεργειακού τομέα. Σε συνδυασμό με την οικονομία του υδρογόνου έχει προωθηθεί ισχυρά από τις κυβερνήσεις των περισσότερων ηγετικών βιομηχανικά εθνών του κόσμου. Τώρα πια υπάρχει σημαντικό εμπορικό ενδιαφέρον για την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου με νέες πρόσφατα εμφανιζόμενες εταιρείες να ιδρύονται και μεγάλους πρωταγωνιστές στην αγορά ενέργειας να στρέφουν την προσοχή τους στη τεχνολογία αυτή. Μακροπρόθεσμα θεωρείται ότι θα αποτελέσουν απαραίτητη συνιστώσα της οικονομίας του υδρογόνου ή οποιασδήποτε καθαρής ενέργειας, ενώ βραχυπρόθεσμα υπόσχονται ενισχυμένες αποδόσεις στη μετατροπή ακόμα και των συμβατικών ορυκτών καυσίμων.

Οι πλέον γνωστές εφαρμογές των κυψελών καυσίμου είναι στον τομέα της αυτοκίνησης, όπου εταιρείες όπως η Ford και η Renault εξετάζουν τις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας για βοηθητική παραγωγή ισχύος, ενώ άλλες εταιρείες όπως η Daimler Chrysler τις κυψέλες καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη χαμηλής θερμοκρασίας για την πλήρη κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων. Το μέγεθος της αγοράς κινείται σίγουρα στα δισεκατομμύρια ευρώ ετησίως. Ο βαθμός και το εύρος διείσδυσης και εγκατάστασης των κυψελών καυσίμου στην αγορά πραγματικά εξαρτάται μόνο από τη δυνατότητα μείωσης του κόστους των συσκευών αυτών και φυσικά από τη διασφάλιση της μακρόχρονης σταθερής και αδιάλειπτης λειτουργίας τους. Η τεχνολογία τους θα εφαρμοστεί σίγουρα, η κλίμακα θα εξαρτηθεί απ'την επιτυχία των ερευνητών στη βελτίωση της απόδοσης και τη μείωση του κόστους.

Ειδικότερα, οι κυψέλες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία άνθρακα (DCFCs) αποτελούν τον μοναδικό τύπο κυψέλης καυσίμου, όπου η χημική ενέργεια του άνθρακα μπορεί να μετατραπεί απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις που θεωρητικά υπερβαίνουν το 100%. Η λειτουργία τους στηρίζεται σε απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με απουσία της ενδιάμεσης μετάβασης σε θερμική, όπως στις συμβατικές μορφές παραγωγής ενέργειας. Αυτό είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημά τους, διότι η μετατροπή σε ενδιάμεση μορφή ενέργειας έχει και το ανάλογο κόστος στον βαθμό απόδοσης. Οι κυψέλες καυσίμου προσφέρουν ηλεκτρική ενέργεια με υψηλό βαθμό απόδοσης, με καύσιμο που βρίσκεται σε αφθονία και χωρίς να υποβαθμίζεται το περιβάλλον.



Σχήμα 1.2: Σύγκριση της κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με την κυψέλη καυσίμου.

1.5 Δομή της διπλωματικής

Η παρούσα μελέτη έχει ως στόχο να αξιολογήσει τη δυνατότητα άμεσης χρήσης λιγνίτη σε κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) του τύπου: λιγνίτης|Co-CeO₂|YSZ|Ag|αέρα. Διάφορες παράμετροι που αφορούν στην θερμοκρασία λειτουργίας (700-800°C), στο αέριο τροφοδοσίας (0-100% CO₂ σε He), στην ογκομετρική παροχή (10-70 cm³/min), στην σύνθεση του ανοδικού ηλεκτροδίου (20-60% κ.β. Co/CeO₂) καθώς και στην επίδραση της προσθήκης τήγματος ανθρακικών αλάτων (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) στο καύσιμο εξετάστηκαν διεξοδικά. Η βέλτιστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά στους 800°C (~17 mW) παρατηρήθηκε με ανοδικό ηλεκτρόδιο 20% κ.β. Co/CeO₂ και CO₂ ως αέριο τροφοδοσίας. Η εργασία αυτή, αρθρώνεται σε πέντε κεφάλαια συμπεριλαμβανομένου του κεφαλαίου αυτού (κεφάλαιο 1). Στο κεφάλαιο 2, αρχικά γίνεται μια παρουσίαση των κυψελών καυσίμου και του τρόπου λειτουργίας τους, στη συνέχεια αναφέρονται οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου η αρχή λειτουργίας και η απόδοσή τους, οι θερμοδυναμικές αρχές που διέπουν την λειτουργία τους, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται και οι εφαρμογές τους. Έπειτα παρουσιάζονται οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα, αναλύονται οι διάφοροι τύποι τους και συγκεκριμένα οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη(SOFC) που είναι και αυτές που μελετούνται στην παρούσα διπλωματική, ο τρόπος λειτουργίας και η απόδοσή τους. Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται το πειραματικό μέρος, δηλαδή η πειραματική διάταξη, η παρασκευή των καταλυτών, η χρήση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις και η ανάλυση των χρησιμοποιούμενων ανθράκων. Στο κεφάλαιο 4, αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα με τα διάφορα είδη άνθρακα που έχουμε μελετήσει, και τέλος στο κεφάλαιο 5 τα συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν και κάποιες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

Βιβλιογραφία

- [1] IEA World Energy Outlook, 1998
- [2] Ιωάννης Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική ρύπανση, 1999
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Carbon_Dioxide_400kyr-2.png
- [4] ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/icecore/antarctica/epica_domec/edc_dd.txt

Κεφάλαιο 2 : Κυψέλες καυσίμου

2.1. Ιστορική αναδρομή

Η αρχή της κυψέλης καυσίμου ανακαλύφθηκε από τον Γερμανό επιστήμονα Christian Friedrich Schonbein το 1838 και εκδόθηκε τον Ιανουάριο του 1839 στο Philosophical Magazine (Johnson Matthey, 2007). Το ηλεκτρικό ρεύμα παραγόταν από τη χημική αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο ή το χλώριο στα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου.

Βασιζόμενος σε αυτή την δουλειά ο Ουαλός επιστήμονας Sir William Robert Grove ανέπτυξε την πρώτη κυψέλη καυσίμου το 1843. Για αυτήν την κυψέλη καυσίμου H₂-O₂ με πυκνό διάλυμα θειικού οξέως και ηλεκτρόδια από φύλλο λευκόχρυσου χρησιμοποίησε υλικά παρόμοια με τα σημερινά των φωσφορικών κυψελών καυσίμου.

Το 1889 οι Ludwig Mondand και Charles Langer δίνουν το όνομα “κυψέλη καυσίμου”. Το 1955 ο χημικός W. Thomas Grubb που εργαζόταν στην General Electric Company (GE) τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο των κυψελών καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων από σουλφομένη πολυστερίνη. Τρία χρόνια αργότερα ένας άλλος χημικός της General Electric Company ο Leonard Niedrach επινόησε έναν τρόπο να τοποθετήσει λευκόχρυσο πάνω στην μεμβράνη, ο οποίος θα χρησίμευε ως καταλύτης για τις απαραίτητες αντιδράσεις οξειδωσης του υδρογόνου και αναγωγής του οξυγόνου.

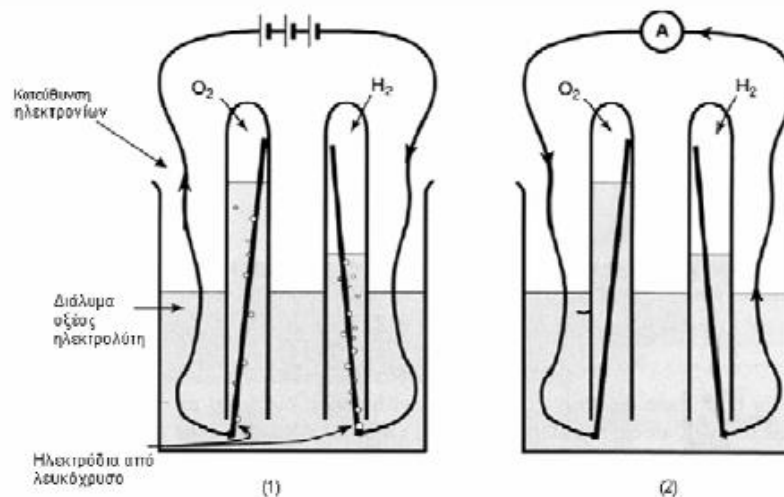
Η GE συνέχισε την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας με την NASA και τη McDonnell Aircraft, έχοντας σαν αποτέλεσμα την χρήση των κυψελών καυσίμου στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελών καυσίμου. Το 1959 ο Άγγλος μηχανικός Francis Thomas Bacon κατασκεύασε επιτυχώς μια σταθερή κυψέλη καυσίμου 5KW. Την ίδια χρονιά ο Francis Thomas Bacon και οι συνεργάτες του δημιούργησαν μια μονάδα 5KW ικανή να παρέχει ενέργεια σε μια μηχανή ηλεκτροσυγκόλλησης. Την δεκαετία του '60 οι Pratt και Whitney χρησιμοποίησαν τις πατέντες του Bacon για χρήση σε διαστημικά

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

2.2. Αρχή λειτουργίας

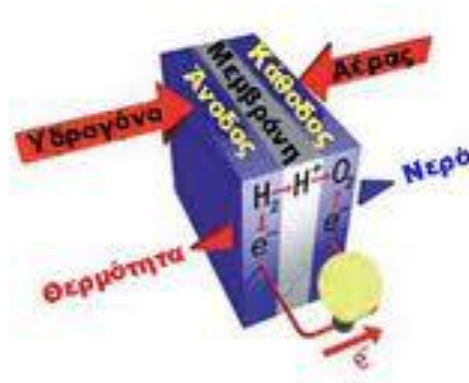
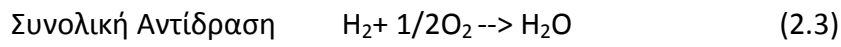
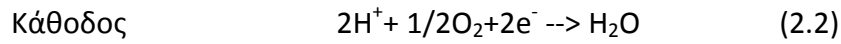
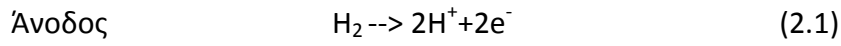
Γενικά οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν άμεσα τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου, σε ηλεκτρική και κάποιο ποσοστό της σε θερμότητα. Η βασική τους κατασκευαστική δομή είναι αρκετά απλή με ελάχιστα κινούμενα μηχανικά μέρη, γεγονός που τους εξασφαλίζει μεγάλη αξιοπιστία και διάρκεια ζωής. Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου (fuel cells) βασίζεται στην αναστροφή της διαδικασίας ηλεκτρόλυσης του νερού, για την παραγωγή ηλεκτρισμού από το υδρογόνο και το οξυγόνο. Στο Σχήμα 2.1 (1) φαίνεται η ηλεκτρόλυση του νερού ενώ στο Σχήμα 2.2 (2) η πηγή ρεύματος έχει αντικατασταθεί από ένα αμπερόμετρο και τώρα η διαδικασία της ηλεκτρόλυσης αντιστρέφεται και το υδρογόνο αντιδρά με το υδρογόνο και ταυτόχρονα παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτή η αρχή παρέμεινε αμετάβλητη, αποτελώντας μέχρι σήμερα τη βάση για την λειτουργία όλων των τύπων των κυψελών καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούνται από δυο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρολυτικό μέσο. Το ένα ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο ενώ το άλλο εκτίθεται σε κάποιο οξειδωτικό μέσο (συνήθως τον ατμοσφαιρικό αέρα) και συνδέονται μεταξύ τους μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος. Ο χαρακτηρισμός κάθε ηλεκτροδίου ως άνοδος ή κάθοδος αντίστοιχα, εξαρτάται από τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος στη

διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Η φορά του ηλεκτρικού ρεύματος είναι , κατά σύμβαση, αντίθετη στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Όταν το ρεύμα κατευθύνεται από το ηλεκτρόδιο στον ηλεκτρολύτη χαρακτηρίζεται ως άνοδος. Εκεί λαμβάνει χώρα η οξείδωση του καυσίμου, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιείται η αναγωγή του οξειδωτικού. Η άνοδος και η κάθοδος είναι αγωγοί ηλεκτρονίων και ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός μόνο των ιοντικών ειδών. Η άνοδος και η κάθοδος διευκολύνουν ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις αντίστοιχα στην επιφάνεια επαφής ανόδου/ηλεκτρολύτη και στην επιφάνεια επαφής καθόδου/ηλεκτρολύτη. Το καύσιμο παρέχεται στην άνοδο και το οξειδωτικό στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην ανοδική αντίδραση μεταφέρονται διαμέσου του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και είναι υπεύθυνα για την παράγωγή ενέργειας στην κυψέλη καυσίμου.

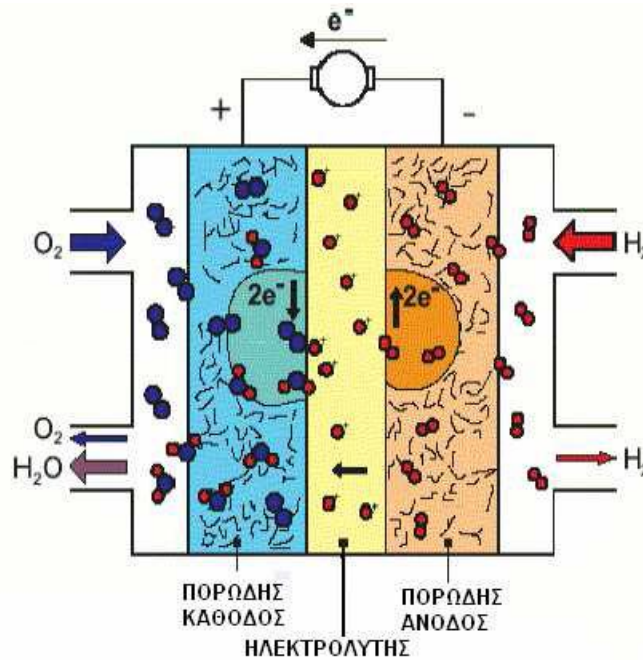


Σχήμα 2.1 : Ηλεκτρόλυση του νερού

Η πιο απλή κυψέλη καυσίμου είναι αυτή που τροφοδοτείται με H_2 στην άνοδο και O_2 στην κάθοδο. Το H_2 στην άνοδο διασπάται σε ιόντα H^+ και ηλεκτρόνια e^- . Τα ιόντα μέσω του ηλεκτρολύτη φτάνουν στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Μόλις τα ιόντα και τα e^- φτάσουν στην κάθοδο πραγματοποιείται αντίδραση με το O_2 και παράγεται νερό και θερμότητα. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω:



Σχήμα 2.2: Κυψέλη καυσίμου με H_2 ως καύσιμο και O_2 ως οξειδωτικό.



Σχήμα 2.3 :Κυψέλη καυσίμου

2.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου

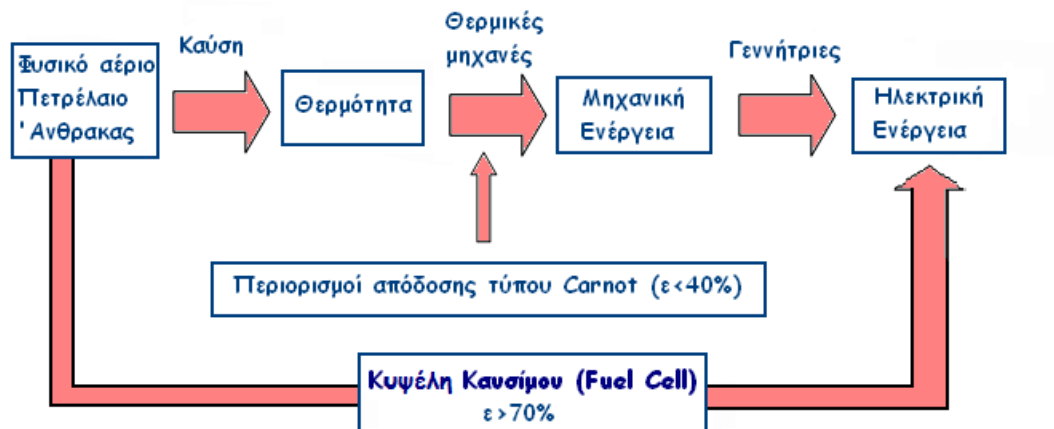
Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των κυψελών καυσίμου είναι:

- Υψηλοί βαθμοί απόδοσης. Όπως συμβαίνει στις μηχανές εσωτερικής καύσης έτσι και οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ένα καύσιμο, διαφορετικό ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης, όπου τη χημική του ενέργεια την μετατρέπουν άμεσα (χωρίς ενδιάμεσες μετατροπές από μία μορφή ενέργειας σε μία άλλη) σε ηλεκτρική. Αντίθετα οι μηχανές εσωτερικής καύσης παράγουν μηχανική ενέργεια μέσω της μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμική. Η μετατροπή αυτή γίνεται συνδυάζοντας το καύσιμο με το οξυγόνο σε υψηλή θερμοκρασία (καύση καυσίμου). Ύστερα η θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται με αρκετές απώλειες λόγω του περιορισμού που επιβάλλει ο κύκλος Carnot. Για τους παραπάνω λόγους, οι κυψέλες καυσίμου παρακάμπτουν τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές μετατροπής ενέργειας και επιτυγχάνουν πολύ υψηλότερες ενεργειακές αποδόσεις συγκρινόμενες με αυτές.
- Χαμηλές εκπομπές ρύπων. Λόγω των υψηλότερων αποδόσεων, οι κυψέλες καυσίμου υπερτερούν ως προς τις εκπομπές αερίων ρύπων, οι οποίοι είναι συγκριτικά λιγότεροι ανά παραγόμενη ισχύ σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους μετατροπής ενέργειας. Το γεγονός αυτό περιορίζει τα έξοδα ελέγχου εκπομπών των ρύπων για μια βιομηχανία, κάτι που αποτελεί υποχρέωση κάθε βιομηχανίας προκειμένου να προσαρμόσει την παραγωγή της με τους αυστηρούς κανόνες που έχουν θεσπιστεί από τη σύγχρονη κοινωνία για την ποιότητα του περιβάλλοντος.
- Είναι πολύ πιο αθόρυβες, καθώς τα κινούμενα μηχανικά μέρη είναι ελάχιστα.
- Είναι πιο αξιόπιστες, για τον ίδιο λόγο.

- Η συντήρησή τους είναι ευκολότερη.
- Ανταποκρίνονται πιο γρήγορα στις μεταβολές του φορτίου.
- Ευνοούν τη κατανομημένη παραγωγή ενέργειας.

Τα κυριότερα μειονεκτήματά τους συνοψίζονται παρακάτω:

- Το κόστος των κυψελών καυσίμου είναι ακόμα πολύ μεγάλο.
- Συνυπολογίζοντας όλο τον εξοπλισμό που χρειάζονται για τη λειτουργία τους, τα συστήματα κυψελών καυσίμου είναι βαρύτερα και πιο ογκώδη από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, που είναι ικανές να παράγουν αντίστοιχη ποσότητα ενέργειας.
- Η σχετικά μικρή διάρκεια ζωής τους.



Σχήμα 2.4 : Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με χρήση κυψελών καυσίμου. [1]

2.4. Θερμοδυναμική ανάλυση

Στις κυψέλες καυσίμου η διεργασία λαμβάνει χώρα σχεδόν σε σταθερή θερμοκρασία και για το λόγο αυτό θεωρείται προσεγγιστικά ισοθερμοκρασιακή. Το μεγαλύτερος μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, αφού δεν καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι κυψέλες καυσίμου δεν υπακούουν στους περιορισμούς του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει στις συμβατικές θερμικές μηχανές.

Η θερμική απόδοση των μηχανών αυτών δίνεται από τη σχέση:

$$n_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (2.4)$$

όπου W_{net} είναι το καθαρό αποδιδόμενο έργο και Q_{in} η θερμότητα που εκλύεται από το καύσιμο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να αποδώσει μια θερμική μηχανή καθορίζεται από τον περιορισμό του κύκλου Carnot:

$$n_{th,C} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.5)$$

όπου T_L είναι η χαμηλή θερμοκρασία, συνήθως η θερμοκρασία περιβάλλοντος και T_H η υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου. Στις συμβατικές θερμικές μηχανές υπάρχουν απώλειες της χημικής ενέργειας του καυσίμου κατά τη διεργασία της καύσης, καθώς και

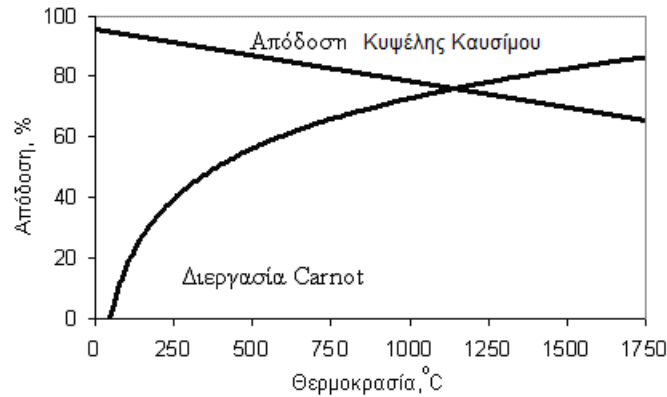
απώλειες που οφείλονται σε αντιστρεπτότητες των κινητών τμημάτων τους.

Οι κυψέλες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και γι αυτό οι αποδόσεις τους είναι υψηλότερες σε σχέση με τις θερμικές μηχανές. Η απόδοση τους δίνεται από την εξίσωση:

$$n_{th} = \frac{n_e \cdot F \cdot E}{HHV} \quad (2.6)$$

όπου HHV είναι η υψηλή θερμοαντική αξία του καυσίμου και αντιστοιχεί στο Q_{in} της εξίσωσης (2.6), F η σταθερά του Faraday ($F=96484.6 \text{ Cb/mol}$) και n_e ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται ανά mole καυσίμου. Ο όρος ($n_e \cdot F \cdot E$) αντιστοιχεί στο έργο της κυψέλης που παράγεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων, λόγω της διαφοράς δυναμικού.

Το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από μια κυψέλη καυσίμου είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων και η οποία είναι διαθέσιμη για την παραγωγή έργου, δηλαδή $W_{max,cell} = -\Delta G$ (2.7). Στο Σχήμα γίνεται σύγκριση των αποδόσεων μιας κυψέλης καυσίμου και μιας συμβατικής θερμικής μηχανής [2, 3].



Σχήμα 2.5 : Σύγκριση της απόδοσης κυψέλης καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)

2.5. Ηλεκτροχημική κινητική

Μια από τις βασικές σχέσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής είναι η εξίσωση του Nerst. Για μια θεωρητική συνολική αντίδραση της μορφής:



η εξίσωση του Nerst δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_0 - \frac{RT}{n_e \cdot F} \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (2.9)$$

όπου E_0 είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, P_i^j οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων και n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων, i η ένωση που συμμετέχει στην αντίδραση και j ο στοιχειομετρικός αριθμός κάθε ένωσης.

Όταν το καύσιμο αποτελείται από μείγμα ουσιών και όχι από καθαρά στοιχεία, ο παρανομαστής του κλάσματος του λογαρίθμου μειώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης διαφοράς δυναμικού και συνεπώς τη σημαντική πτώση της απόδοσης της κυψέλης.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό, καθοριστικό για τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, είναι το ρεύμα ανταλλαγής I_0 . Εξ ορισμού το ρεύμα ανταλλαγής είναι ο ρυθμός οξείδωσης η αναγωγής μιας ημιαντίδρασης σε κατάσταση ισορροπίας. Κατά την οξείδωση στην άνοδο αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την

αναγωγή (κάθοδος) το καθοδικό ρεύμα i_c . Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει $i_0 = i_a = -i_c$ και το αντίστοιχο δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι το δυναμικό ισορροπίας E_0 .

Η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του ρεύματος ανταλλαγής εκφράζεται, μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer ως εξής:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{-n\beta Fn}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n(1-\beta)Fn}{RT}\right) \right] \quad (2.10)$$

όπου β είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($0 < \beta < 1$), n ο αριθμός ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση και η η υπέρταση που ορίζεται και αναλύεται στη συνέχεια.

Όπως είναι γνωστό από την ηλεκτροχημεία, για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120\text{mV}$), η εξίσωση Butler-Volmer μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από την εξίσωση Tafel:

$$n_{act} = b \log(i_0) - b \log(i) \quad (2.11)$$

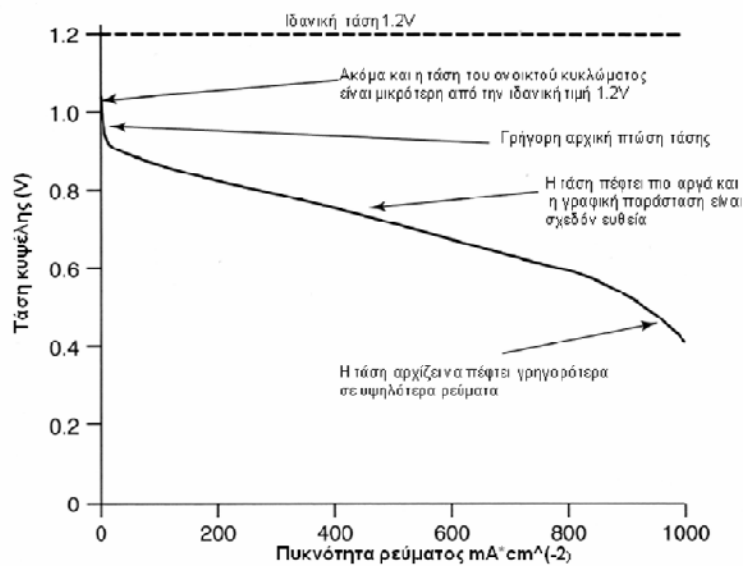
όπου b είναι η κλίση της ευθείας Tafel. Η εξίσωση Tafel δείχνει ότι η χαμηλή κινητική της αντίδρασης στις κυψέλες χαμηλής θερμοκρασίας συνεισφέρει στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E_0 κατά μια ποσότητα

$$E_0 - E \cong b \log(i_0) \quad (2.12)$$

Σε μια κυψέλη καυσίμου το έργο, είναι η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος της κατανάλωσης. Κατά την παραγωγή ισχύος από τις κυψέλες, ηλεκτρόνια οδεύουν μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς την κατανάλωση, ιόντα ρέουν στον ηλεκτρολύτη και αντιδρώντες ύλες τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια. Όπως σε κάθε διεργασία, έτσι και στις κυψέλες καυσίμου, αντιστάσεις που συνδέονται τόσο με φαινόμενα μεταφοράς μέσα στην κυψέλη όσο και με διαφόρων μορφών ηλεκτρικών αντιστάσεων έχουν ως αποτέλεσμα το παραγόμενο δυναμικό να είναι χαμηλότερο από το θεωρητικά δυνατό. Επιπλέον ένα μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω του μη αντιστρεπτού των μεταβολών. Η ισχύς που παράγεται από κάθε κυψέλη είναι το γινόμενο της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων και του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από την σχέση :

$$P = V * I \quad (2.13)$$

όπου V τα Volt, I τα Ampere και P τα Watt. Η ένταση I εκφράζεται και ανοιγμένη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δηλαδή mA/cm². Μια τυπική κυψέλη παράγει τάση της τάξεως του 0.7V, τιμή που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και κυρίως από το σημείο λειτουργίας και τον σχεδιασμό της κυψέλης. Στη συνέχεια στο Σχήμα 2.6 δίνεται η καμπύλη τάσεως-ρεύματος μιας κυψέλης καυσίμου. Η καμπύλη αυτή είναι ουσιαστικά η χαρακτηριστική αυτής της τεχνολογίας αντιπροσωπεύοντας την απόδοση των σύνθετων φαινομένων και των παραγόντων που τα επηρεάζουν εντός της κυψέλης.



Σχήμα 2.6 : Καμπύλη τάσης-πυκνότητας ρεύματος κυψέλης καυσίμου

Η μορφή της καμπύλης προκύπτει από την σύνθεση των απωλειών εντός της κυψέλης, δίνεται από την συνάρτηση:

$$F_{\text{Απωλειών}} = E_{\text{th}} - \Delta V \quad (2.14)$$

όπου E_{th} η θεωρητική παραγόμενη διαφορά δυναμικού και ΔV το σύνολο των απωλειών.

Οι επιμέρους υπερτάσεις είναι οι εξής :

- **Υπερτάσεις ενεργοποίησης (Activation losses):** Επικρατούν κυρίως στην περιοχή μικρών πυκνοτήτων ρεύματος και οφείλονται στον χαμηλό ρυθμό των αντιδράσεων εντός της κυψέλης

- **Ωμικές υπερτάσεις (Ohmic losses)** : Επικρατούν στην μεγαλύτερη περιοχή της χαρακτηριστικής καμπύλης, και οφείλονται τόσο στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη στην διακίνηση των ιόντων, όσο και την αντίσταση των ηλεκτροδίων στην ροή των ηλεκτρονίων
- **Υπερτάσεις λόγω συγκεντρώσεως των αντιδρώντων ρευμάτων (Concentration losses)**: Επικρατούν σε όλη την περιοχή αλλά κυρίως στις υψηλές πυκνότητες ρευμάτων. Οφείλονται στην μη σωστή κατανομή των αντιδρώντων ρευμάτων στις επιφάνειες αντιδράσεις
- **Διάχυση καυσίμου στον ηλεκτρολύτη και εσωτερικά ρεύματα**: Οι υπερτάσεις αυτές οφείλονται στην ποσότητα του καυσίμου που χάνεται μέσα στον ηλεκτρολύτη και σε μικρότερο βαθμό, στην αγωγή ηλεκτρονίων μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να μεταφέρει μόνο ιόντα. Παρόλα αυτά ένα μικρό ποσοστό διάχυσης καυσίμου και ροής ηλεκτρονίων είναι πάντα αναπόφευκτο. Αξιοσημείωτη επίδραση έχει το φαινόμενο αυτό κυρίως στην τάση ανοικτού κυκλώματος των κυψελών που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Φαίνεται από το διάγραμμα ότι για μία μεγάλη περιοχή πυκνοτήτων ρεύματος, η παραγόμενη τάση παραμένει σταθερή άρα και ο ηλεκτρικός βαθμός απόδοσης της κυψέλης. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων ενεργειακών μηχανών όπου το εύρος λειτουργίας υψηλής απόδοσης είναι περιορισμένο. Εκτός από ηλεκτρική ενέργεια, παράγεται και θερμότητα. Η ισχύς της θερμότητας αυτής, ισούται με την διαφορά της παραγόμενης διαφοράς δυναμικού από την θεωρητική τιμή επί την ένταση του ρεύματος και δίνεται από τη σχέση :

$$P_{th} = (E_{th} - V_{operatioη}) * I \quad (2.15)$$

Η ολική ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης ισούται με τον λόγο της παραγόμενης ενέργειας προς την θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου και γενικά του καυσίμου που καταναλώνεται και δίνεται σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί από την σχέση :

$$n = \frac{\Delta g_{f \text{ αντιδρώντων}} - \Delta g_{f \text{ προϊόντων}}}{\Delta h_f} \quad (2.16)$$

Αντίστοιχα η μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση της κυψέλης n_{\max} είναι ο λόγος της διαφοράς της ενέργειας του Gibbs (Δg) προς την θερμογόνο δύναμη (Δh) του H^2 και δίνεται από την σχέση:

$$n_{\max} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_g} \quad (2.17)$$

Η μεταβολή αυτή της ενέργειας του Gibbs, μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας γιατί το παραγόμενο νερό περιέχει ένα σημαντικό ποσό αισθητής θερμότητας που δεν μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρισμό χωρίς την χρήση ενός επιπλέον θερμοδυναμικού κύκλου ηλεκτροπαραγωγής. Επομένως η μέγιστη απόδοση των κυψελών καυσίμου μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας.

2.6. Τύποι κυψελών καυσίμου

Ο κύριος διαχωρισμός των διάφορων κυψελών καυσίμου γίνεται με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν επίσης να διαχωριστούν σύμφωνα με τη θερμοκρασία λειτουργίας σε:

- χαμηλής θερμοκρασίας (AFC-Αλκαλικές, PEMFC-Ηλεκτρολύτης πολυμερικής μεμβράνης, DMFC - Απευθείας τροφοδοσίας μεθανίου),
- μεσαίας θερμοκρασίας (PAFC-φωσφορικού οξέως)
- και υψηλής θερμοκρασίας (MCFC, DCFC ΚΑΙ SOFC).

Οι πίνακες 2.1 και 2.2 δείχνουν διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου και τα χαρακτηριστικά τους, καύσιμο και οξειδωτικό, αντίδραση ανόδου και αντίδραση καθόδου, ηλεκτρολύτες και εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας, ενώ στον πίνακα 2.3 συνοψίζονται οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου.

Πίνακας 2.1

	Κοινός ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας	Έξοδος του συστήματος	Ηλεκτρική απόδοση	Συμπαγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (CHP) Αποδοτικότητα	Εφαρμογές	Πλεονεκτήματα
PEM	Στερεά οργανικά πολυμερή polyperfluorosulfonic acid	50 - 100 °C 122 - 212 °F	<1kW – 250kW	53-58% (μεταφορά) 25-35% (στάση)	70-90% (χαμηλή θερμοκρασία αποβλήτων)	# Εφεδρική Ισχύς # Φορητές εφαρμογές # Μικρή αποκεντρωμένη παραγωγή # Μεταφορές # Ειδικά οχήματα	# Ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνει τη διάβρωση και τα προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη # Χαμηλή θερμοκρασία # Γρήγορη εκκίνηση
AFC	Υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου εμποτισμένο σε μια μήτρα	90 - 100°C 194 - 212°F	10kW – 100kW	60%	> 80% (χαμηλής ποιότητας απορριπτόμενη θερμότητα)	# Στρατός # Διάστημα	# Ταχύτερη αντίδραση καθόδου σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη, οδηγεί σε υψηλότερες επιδόσεις # Μπορεί να χρησιμοποιήσει μια ποικιλία των καταλυτών
PAFC	Υγρό φωσφορικό οξύ εμποτισμένο σε μια μήτρα	150 - 200°C 302 - 392°F	50kW – 1MW (250kW τυπική παραγωγή)	>40%	>85%	# Καταμεμημένη παραγωγή	# Υψηλότερη συνολική απόδοση με CHP # Αυξημένη ανοχή σε προσμίξεις υδρογόνου
MCFC	Υγρό διάλυμα λιθίου, νατρίου, ή ανθρακικά άλατα καλίου, εμποτισμένο σε μια μήτρα	600 - 700°C 1112 - 1292°F	<1kW – 1MW (250kW τυπική παραγωγή)	45-47%	>80%	# Ηλεκτρικές εφαρμογές # Μεγάλη αποκεντρωμένη παραγωγή	# Υψηλή απόδοση # Ευελξία καυσίμου # Μπορεί να χρησιμοποιήσει ποικιλία καταλυτών # Κατάλληλη για CHP
SOFC	Υττρία σταθεροποιημένης ζιρκονίας	600 - 1000°C 1202 - 1832°F	<1kW – 3MW	35-43%	<90%	# Βοηθητική ισχύς # Ηλεκτρικές εφαρμογές # Μεγάλη αποκεντρωμένη παραγωγή	# Υψηλή απόδοση # Ευελξία καυσίμου # Μπορεί να χρησιμοποιήσει ποικιλία καταλυτών # Ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνει τα προβλήματα διαχείρισης # Κατάλληλη για CHP # Υβριδικό / κύκλος GT

Πίνακας 2.2

Παράμετρος	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC	DCFC
T _{λατ.} °C	<100	<100	200-215	650	700-1000	650-900
Θερμική ισχύς		60-70	150-200	500-600	600-900	500-800
Ηλεκτρική απόδοση (%)	45-60	40-45	40-45	45-55	40-50 planar, 50-60 Tu/MT	>80
Απόδοση CHP	>80	>80	>80	>80	>80	>90
Θερμική μόνωση	χαμηλή	χαμηλή	Μεσαία	υψηλή	υψηλή	υψηλή
Εσωτερική αναμόρφωση	-	-	-	Μόνο με ατμό	Μόνο με ατμό	Μη εφαρμόσιμο
Ηλεκτρολύτης	KOH	PEM	H ₃ PO ₄	Τηγμένα ανθρακικά άλατα	Κεραμικοί αγωγοί O ²⁻	Τηγμένα ανθρακικά άλατα/τηγμένα υδροξειδία/κεραμικοί αγωγοί O ²⁻
Ευαισθησία σε προσμίξεις	CO ₂ , CO, S	S, CO ~20ppm	S	S	S	Άγνωστο
Ισχύς σε κρύο ξεκίνημα	>50%	>50%	-	-	-	-
Θερμικός κύκλος	Απεριόριστος	Απεριόριστος	Καλός	περιορισμένος	περιορισμένος	περιορισμένος
Εκκίνηση/απενεργοποίηση	Πολύ γρήγορη (sec)	Πολύ γρήγορη (sec)	Αργή (hrs)	Αρκετές ώρες	Αρκετές ώρες*	Αρκετές ώρες
Ακολουθούμενο φορτίο	Άριστο	Άριστο	Περιορισμένο	Περιορισμένο	Περιορισμένο	Περιορισμένο
BOP	Απλό	Απλό	Μεσαίο	Πολύπλοκο	Πολύπλοκο	Πολύπλοκο

BOP=balance-of-Plant, Tu= κυλινδρική, MT=μικροτουρμπίνα

* Μερικές μονάδες με μικρό σωληνοειδή σχεδιασμό μπορεί να πιάσουν την θερμοκρασία λειτουργίας σε λιγότερο από 1h.

Πίνακας 2.3 : Αντιδράσεις ανόδου και καθόδου των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου

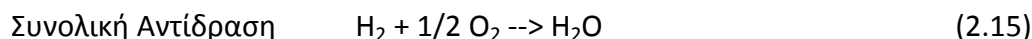
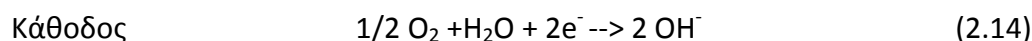
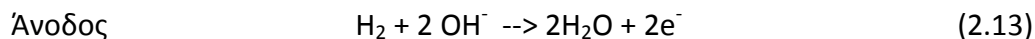
Fuel Cell	Fuel / Anod. Reaction	Electrolyte	Oxidant / Cath. Reaction	T, °C
PEMFC	H_2 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	PEM $\text{H}^+ \rightarrow$	Air as oxidant $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$	60 - 120
DMFC	H_2 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	PEM $\text{H}^+ \rightarrow$	Air as oxidant $\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$	60 - 120
AFC	H_2 $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	KOH $\text{OH}^- \leftarrow$	Air as oxidant $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$	<100
PAFC	H_2 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H_3PO_4 $\text{H}^+ \rightarrow$	Air as oxidant $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$	160 - 220
MCFC	$\text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2$ $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Molten Carbonate $\text{CO}_3^{2-} \leftarrow$	Air as oxidant $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-}$	600 - 800
SOFC	$\text{CH}_4, \text{CO}, \text{H}_2$ $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	O^{2-} conducting ceramic $\text{O}^{2-} \leftarrow$	Air as oxidant $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$	800 - 1000
DCFC	Carbon	Molten salt, or O^{2-} conducting ceramic	Air as oxidant	500 - 1000

2.6.1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alcaline Fuel Cells, AFC)

Οι Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου είναι ένα από τα πιο πρώιμα συστήματα που έχουν αναπτυχθεί και έχουν παρέχει ηλεκτρισμό και ζεστό νερό σε πολλές Αμερικάνικες διαστημικές αποστολές. Οι AFCs χρησιμοποιούν πυκνά υδατικά διαλύματα υδροξειδίου του καλίου (KOH) ως ηλεκτρολύτη. Το εύρος της συγκέντρωσης του υδροξειδίου κυμαίνεται μεταξύ 35 και 85 %wt και εξαρτάται από την προαποφασισμένη θερμοκρασία λειτουργίας. Η θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να ποικίλει από θερμοκρασίες μικρότερες των 80°C έως και θερμοκρασίες που φτάνουν περίπου τους 250°C. Τα περισσότερα συστήματα λειτουργούν στο χαμηλότερο σημείο αυτού του εύρους των θερμοκρασιών για να αποφύγουν τυχόν απώλειες νερού από τον ηλεκτρολύτη. Αντίθετα από άλλες κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας οι AFCs δεν απαιτούν καταλύτες πολύτιμων μετάλλων με το νικέλιο να έχει τη συνηθέστερη χρήση σαν υλικό ηλεκτροδίου. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι πως οι AFCs παρουσιάζουν σημαντική διάβρωση όταν εκτίθενται σε διοξείδιο του άνθρακα, καθώς το CO_2 αντιδρά με το KOH προς σχηματισμό K_2CO_3 , με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψέλης και της διάρκειας ζωής του καταλύτη. Έχει προταθεί ένας αριθμός λύσεων σε αυτό το θέμα συμπεριλαμβανομένου του οξειδωτικού και του καθαρισμού με καύσιμο για την αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα καθώς και ηλεκτρολυτική κυκλοφορία

χωρίς εξωτερικό καθαρισμό. Παρ' όλο που αυτές οι λύσεις είναι σχετικά αποτελεσματικές οι απώλειες απόδοσης και η μακράς διάρκειας αντοχή των αλκαλικών κυψελών καυσίμου είναι ακόμη κυρίαρχα ζητήματα ειδικότερα όταν χρησιμοποιούν ατμοσφαιρικό αέρα σαν οξειδωτικό [5].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



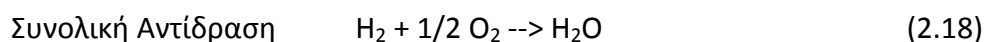
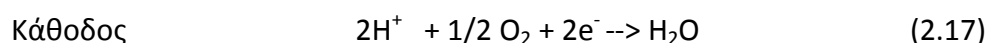
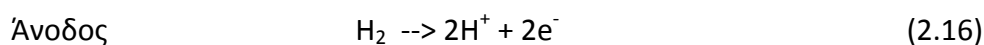
2.6.2. Κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEMFC)

Οι PEMFCs αποτελούνται από μια πολυμερή μεμβράνη (π.χ. Nafion) , πρωτονιακής αγωγιμότητας ,ως ηλεκτρολύτη και με τα υλικά ανόδου και καθόδου να είναι θρυμματισμένος λευκόχρυσος στηριζόμενος σε υψηλή επιφάνεια άνθρακα, με αδιαφάνεια η υφασμάτινη επένδυση άνθρακα στα επίπεδα διάχυσης των αερίων τόσο στην περιοχή του αέρα όσο και του καυσίμου. Ωστόσο η αντοχή του λευκόχρυσου στο μονοξείδιο του θείου στην άνοδο είναι μικρή όταν τα επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα κατά τη ροή των αερίων ξεπεράσουν τα 10-20 ppm σε μια τυπική θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου στους 60-80°C. Κάθε κυψέλη διαχωρίζεται από μια ηλεκτρονικά αγώγιμη διασυνδεδεμένη πλάκα. Αυτές οι πλάκες συνδέουν όλες τις κυψέλες σε σειρά. Ένας αριθμός διαφορετικών υλικών (γραφίτης, μέταλλο η αγώγιμο πλαστικό ή συνθέσεις μετάλλου/πλαστικού) έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό της μεμβράνης διαχωρισμού. Επίσης εκτός από τη μεμβράνη Nafion ένας αριθμός άλλων υλικών για την κατασκευή της μεμβράνης (συμπεριλαμβανομένου και των υλικών που μπορούν να λειτουργήσουν πάνω από τους 100°C) έχει υπάρξει αντικείμενο έρευνας ανάπτυξης και εμπορευματοποίησης. Τα συστήματα διαχείρισης νερού και θερμότητας πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προσεκτικά στις συστοιχίες των PEMFC διότι η μεμβράνη πρέπει να διατηρεί μια συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε νερό για να λειτουργεί σωστά. Όσο η περιεκτικότητα της μεμβράνης σε νερό μειώνεται και η μεμβράνη ξεραινεται η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται, ώσπου πλεόνασμα νερού μπορεί να πλημυρίσει

την επιφάνεια του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μειώνοντας την κινητική της αντίδρασης.

Άλλα τεχνικά και λειτουργικά θέματα περιλαμβάνουν αργές κινητικές αντιδράσεις οξυγόνου, υψηλή περιεκτικότητα ευγενών μετάλλων στους καταλύτες, μη ικανοποιητικούς χρόνους ζωής της μεμβράνης (διάβρωση κατά τη διαστολή και μαλάκωμα της μεμβράνης κατά τη λειτουργία, φιλτράρισμα σουλφονικών οξέων και φθοριούχων ιόντων, μόλυνση των κατιόντων, δημιουργούνται τρύπες και ρωγμές) δηλητηρίαση του ανοδικού καταλύτη από την παρουσία καυσίμου με περιεκτικότητα μονοξειδίου του άνθρακα >20 ppm. Γι αυτό η εξωτερική αναμόρφωση του καυσίμου και ο καθαρισμός του αερίου για να μειωθούν τα επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα κάτω από 20 ppm είναι ζωτικής σημασίας για τη μείωση της διάβρωσης και την αύξηση του χρόνου ζωής της συστοιχίας. [6,7]

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψέλη πολυμερικής μεμβράνης με καύσιμο υδρογόνο είναι:

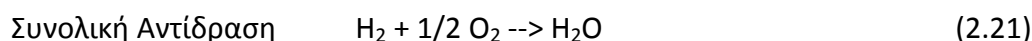
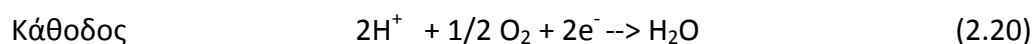
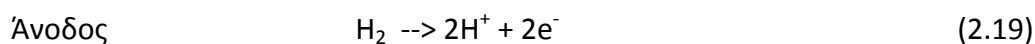


2.6.3. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι οι πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν σε εμπορικές εφαρμογές. Ο ηλεκτρολύτης σε ένα σύστημα PAFC είναι συμπυκνωμένο φωσφορικό οξύ. Αυτό διατηρείται σε ένα πορώδες καλούπι με δεσμούς τεφλόν και σιλικονούχο καρβίδιο. Ο καταλύτης ανόδου και καθόδου είναι από λευκόχρυσο με ένα μέσο όρο φορτίσεων περίπου 0.2-0.3 mg/cm² που διατηρείται σε μια δομή ενισχυμένη από δεσμούς τεφλόν και άνθρακα. Ξεχωριστές κυψέλες ενώνονται μεταξύ τους μέσω διαχωριστικών διπολικών πλακών κατασκευασμένες από αδιαπέραστο γραφίτη σε μορφή πτυχωτού ελάσματος η ραβδωτής πλάκας. Η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται στους 200-215°C για υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων στο οξύ. Το οξύ που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης είναι σταθερό στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επίσης μειώνει την ευαισθησία σε δηλητηρίαση από μονοξείδιο του άνθρακα από το καταλύτη από λευκόχρυσο και οδηγεί σε λιγότερο αυστηρή παραγωγή αερίου και σε μεγαλύτερο συνολικά χρόνο ζωής σε σύγκριση με την PEMFC. Η πλειοψηφία των συστημάτων PAFC είναι σχεδιασμένη για χρήση σε στατικές εφαρμογές συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού. Η παραγόμενη ισχύς αυτών των συστημάτων είναι μεταξύ 200 KW και 1MW, ωστόσο έχουν λειτουργήσει και σε μεγαλύτερου μεγέθους (περίπου στα 11 MW [8] εγκαταστάσεις και μικρότερα συστήματα (250 W [9]). Οι PAFC είναι μακράν οι πιο ανεπτυγμένες και τεχνολογικά ώριμες εμπορευματοποιημένες κυψέλες καυσίμου με διάρκεια λειτουργίας που υπερβαίνει τις 40.000 ώρες.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

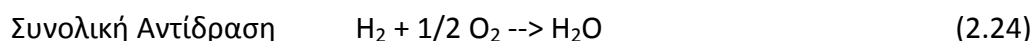
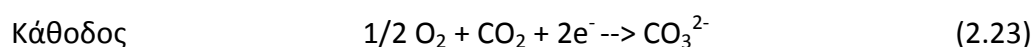
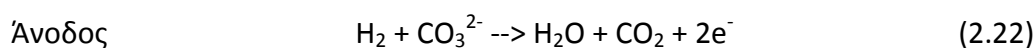


2.6.4.Κυψέλες καυσίμου τετηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells,MCFC)

Σε μια κυψέλη καυσίμου τετηγμένου ανθρακικού άλατος μια μίξη τετηγμένου λιθίου και ανθρακικού νατρίου που διατηρείται σε πορώδες κεραμικό καλούπι η πλακίδια χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης. Το πορώδες κεραμικό καλούπι φτιαγμένο από LiAlO_2 είναι μερικές εκατοντάδες μικρών παχύ και κατασκευάζεται μέσω χύτευσης. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι γενικά μεταξύ 600 και 650°C. Για αποτελεσματική διαχείριση του ηλεκτρολύτη το μέγεθος του πόρου του κεραμικού καλουπιού και η κατανομή πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από πορώδες λίθιο ενισχυμένο με NiO και η άνοδος από πορώδες Ni ή κράμα Ni/Cr (2-10% Cr). Κάθε κυψέλη συνδέεται με διπολικές πλάκες οι οποίες έχουν αυλακωτή, συμπιεσμένη, ατσάλινη δομή. Καθώς το CO_2 καταναλώνεται στην αντίδραση του ηλεκτροδίου στην πλευρά της καθόδου, για να διατηρηθεί η ηλεκτρολυτική ισορροπία, ένα μέρος του διοξειδίου του

άνθρακα που σχηματίζεται στην άνοδο πρέπει να ανακυκλωθεί στο τμήμα της καθόδου. Το κόστος κατασκευής είναι γενικά χαμηλό σε σύγκριση με άλλες κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας όπως κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, εξ αιτίας της χρήσης φθηνότερων υλικών και τεχνικών παραγωγής χαμηλού κόστους. Ωστόσο οι κυψέλες καυσίμου τετηγμένου ανθρακικού άλατος συχνά προσφέρουν κατώτερη πυκνότητα ισχύος (120-160 mW/cm² σε αντίθεση 400-500 mW/cm² των SOFCs) το οποίο πιθανότατα να οδηγήσει σε παρόμοιο συνολικό κόστος συστήματος αφού και οι δύο τεχνολογίες βρίσκονται στο ίδιο στάδιο ωριμότητας. Εξ αιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας αυτού του τύπου των κυψελών καυσίμου είναι πιθανή η εσωτερική αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το H₂ και το CO που παράγονται καταναλώνονται ηλεκτροχημικά και ο ατμός που σχηματίζεται στο θάλαμο ανόδου χρησιμοποιείται στην αντίδραση αναμόρφωσης. Ο ατμός βοηθάει την αντίδραση αναμόρφωσης να συμβεί στις χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (650°C) της κυψέλης καυσίμου τετηγμένου άνθρακα σε σύγκριση με τις συνηθέστερες θερμοκρασίες αναμόρφωσης των 900°C. Αυτό μειώνει την πολυπλοκότητα του συστήματος και οδηγεί σε μεγαλύτερες ηλεκτρικές αποδόσεις σε σύγκριση με της κυψέλες καυσίμου χαμηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας (PEMFC ή PAFC). Η απώλεια του ηλεκτρολύτη από την ατμοποίηση, η εκτράχυνση της δομής του καλουπιού του LiAlO₂ και της διάβρωσης των συστατικών της κυψέλης που οδηγεί σε υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης (και σε χαμηλή αξιοπιστία) είναι μερικά από τα κύρια δομικά προβλήματα τα οποία επηρεάζουν την μακροχρόνια σταθερότητα του συστήματος [10,11]. Η διάρκεια ζωής της συστοιχίας αυτού του τύπου της κυψέλης καυσίμου είναι ένα σημαντικό ζήτημα με υψηλά ποσοστά υποβάθμισης που περιορίζουν τη διάρκεια ζωής σε λιγότερο από 5 χρόνια.

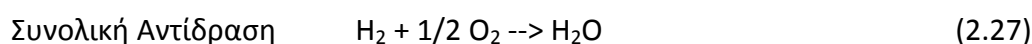
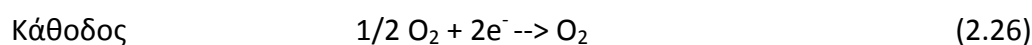
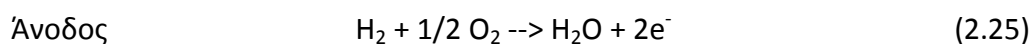
Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

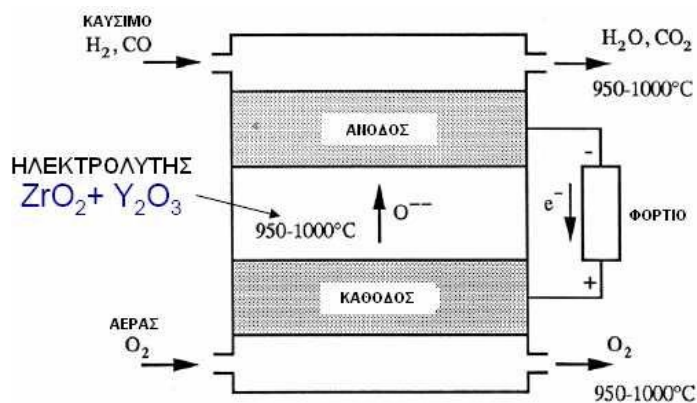


2.6.5. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

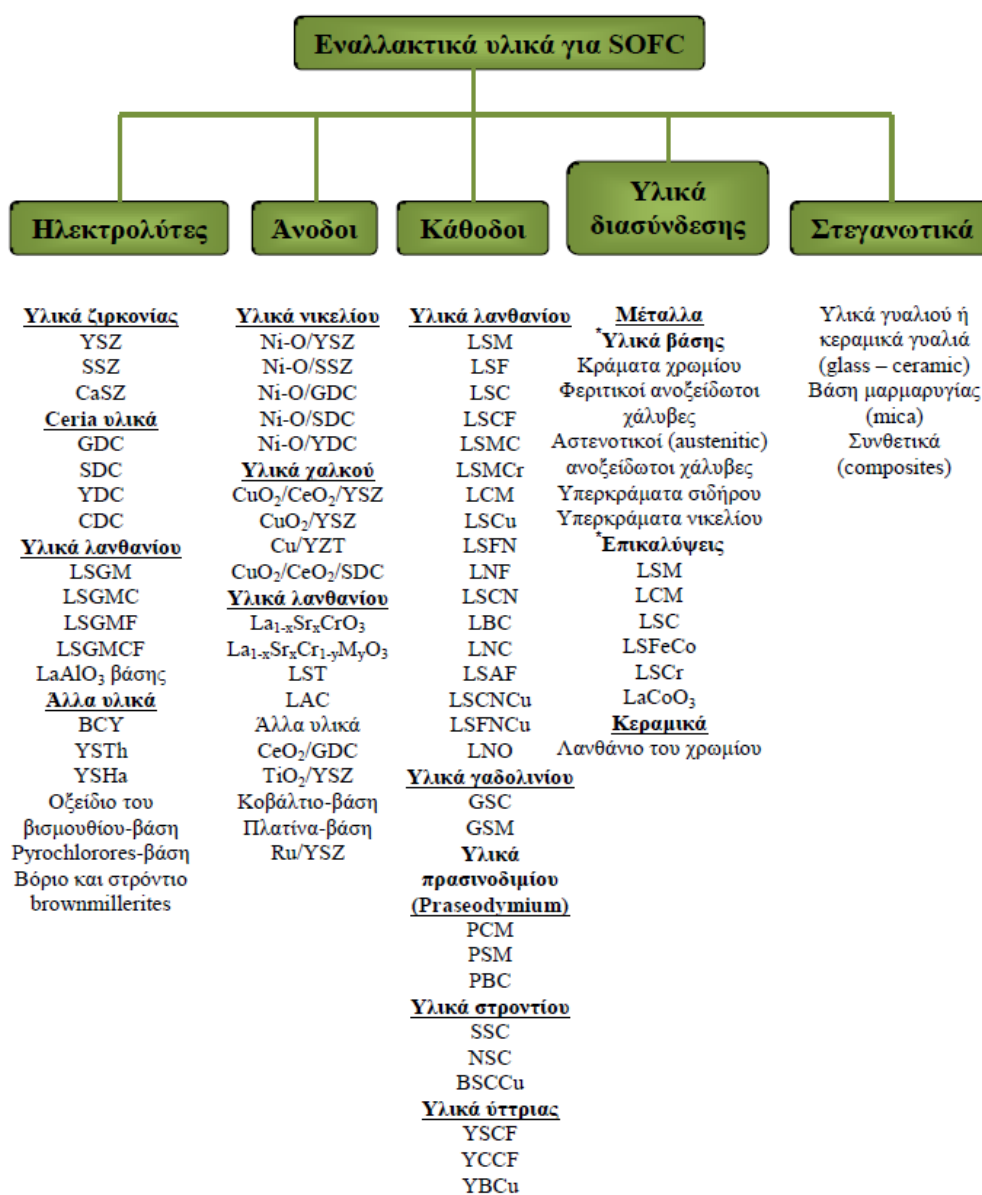
Η SOFC κυψέλη χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη από οξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂) εμποτισμένο με μικρή ποσότητα ύττριας (Y₂O₃) και λειτουργεί στην υψηλότερη θερμοκρασία από όλους τους άλλους τύπους, στους 950-1000 °C. Προσφέρει υψηλή ηλεκτρική απόδοση κυψέλης στο διάστημα 55-60% καθώς και μεγάλη ευελιξία ως προς την χρήση διαφορετικών καυσίμων με την δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης. Υπάρχουν δύο διαφορετικές γεωμετρίες SOFC που αναπτύσσονται: η κυλινδρική και η επίπεδη. Η κυλινδρική είναι πιο αναπτυγμένη και η προτεινόμενη για χρήση σε μεγάλες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές συμπαραγωγής ισχύος και επιτόπου παραγωγής ισχύος. Γενικά οι SOFC χρησιμοποιούνται για οικιακά συστήματα, μέσης και μεγάλης ισχύος συστήματα συμπαραγωγής, συστήματα προώθησης πλοίων και τα τελευταία χρόνια γίνεται διερεύνηση της καταλληλότητας τους για χρήση και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Οι SOFC εμφανίζουν σημαντικά προτερήματα έναντι άλλων κυψελών. Πρόκειται για συστήματα ιδιαίτερα απλά στην κατασκευή τους, μιας και ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός, δεν υπάρχει υγρή φάση όπως σε άλλους τύπους κυψελών. Ένας άλλος λόγος που απλουστεύει τη δομή τους είναι το γεγονός ότι δεν απαιτείται ανακυκλοφορία του CO₂. Φυσικά οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση τους σε υβριδικά συστήματα συμπαραγωγής και να μην χρειάζονται καταλύτες από πολύτιμα μέταλλα, που εμφανίζουν μεγάλο κόστος. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας της συγκεκριμένης κυψέλης είναι δυνατή η εκμετάλλευση της θερμικής ενέργειας από την ανακύκλωση των προϊόντων. Από τα βασικά μειονεκτήματά τους είναι ότι τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται εμφανίζουν φαινόμενα διάβρωσης και θερμικής διαστολής και φθείρονται εύκολα [12-16].

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:





Σχήμα 2.7: Τυπική διάταξη μιας SOFC κυψέλης.



Σχήμα 2.8 : Εναλλακτικά υλικά για SOFC.

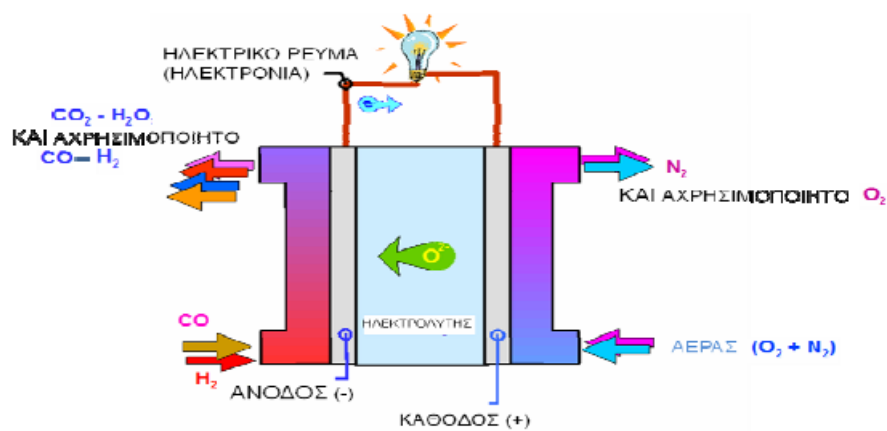
2.6.5.1 Βασικά στοιχεία μιας SOFC κυψέλης

Όπως υποδηλώνει και το όνομά τους οι SOFC χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτες υλικά που περιέχουν ανιόντα O^{2-} , δηλαδή διάφορα οξειδία. Πρόκειται για ένα είδος κυψελών που λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες, σε μια περιοχή από 600 °C έως 1000 °C. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να επιτευχθούν γρήγοροι ρυθμοί αντιδράσεων χωρίς τη χρήση ακριβών καταλυτών και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν καύσιμα όπως το φυσικό αέριο άμεσα ή μετά από εσωτερική αναμόρφωση στην ίδια τη κυψέλη (Dokiya, 2002). Γενικά τα συστήματα αυτά είναι αρκετά πολύπλοκα στην κατασκευή τους τόσο λόγω των κεραμικών υλικών που πρέπει να χρησιμοποιηθούν όσο και λόγω του μεγάλου όγκου του επιπλέον εξοπλισμού που απαιτεί η λειτουργία τους (προθερμαντές αέρα και καυσίμου, συστήματα ψύξης κ.λ.π.).

Η άνοδος της SOFC κατασκευάζεται από ένα ισχυρό κεραμικό μείγμα με κεραμομέταλλο (cermet). Το μεταλλικό συστατικό είναι συνήθως το νικέλιο, επιλεγμένο ανάμεσα σε άλλα εξαιτίας της υψηλής του ιοντικής αγωγιμότητας. Επιπλέον η παρουσία του νικελίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καταλύτης εσωτερικής αναμόρφωσης και είναι πιθανό να οδηγήσει σε εσωτερική αναμόρφωση απευθείας στην άνοδο. Ένα άλλο μέταλλο που προτιμάται είναι το κοβάλτιο, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη ανεκτικότητα στο θείο που τυχόν έχει απομένει στο υγρό καύσιμο χαμηλής ποιότητας. Ο σκελετός της ανόδου αποτελείται από οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) εμποτισμένο με μικρή ποσότητα ύττριας (Y_2O_3) (Cali et al, 2007, Isenberg, 1983). Το οξείδιο του ζirkονίου εξυπηρετεί στο να εμποδίζει την συμπύκνωση των μορίων του μετάλλου και προσφέρει ένα συντελεστή θερμικής διαστολής συγκρίσιμο με αυτόν του ηλεκτρολύτη. Έχει μεγάλη απορροφητικότητα (20-40%) έτσι ώστε η μεταφορά των αντιδρώντων και αερίων προϊόντων να μην εμποδίζεται. Στην διεπιφάνεια της ανόδου και του ηλεκτρολύτη παρουσιάζονται μερικές απώλειες πόλωσης. Για να αντιμετωπιστούν αυτές οι απώλειες προστίθεται μια μικτή ποσότητα δημητρίας στο κεραμικό μείγμα. Αυτό βελτιώνει την αντοχή της ανόδου σε θερμική κόπωση και σε αντιδράσεις οξείδωσης. Τελευταία, η προσοχή έχει στραφεί στην δημιουργία νέων κεραμικών ανόδων, οι οποίες προωθούν απευθείας την οξείδωση του μεθανίου. Τέτοια παραδείγματα είναι τα μείγματα από Gd εμποτισμένο με δημητρία και

αναμεμιγμένο Zr και Y. Σε τέτοιες ανόδους υπάρχει αγωγιμότητα για ηλεκτρόνια και ιόντα οξυγόνου .

Η κάθοδος είναι πορώδης κατασκευή η οποία πρέπει να επιτρέπει την γρήγορη μεταφορά μάζας αντιδρώντων και προϊόντων αερίων. Παλαιότερα κατασκευαζόταν από ευγενή μέταλλα αλλά λόγω υψηλού κόστους σταμάτησε η χρήση τους. Πλέον οι κάθοδοι των SOFC φτιάχνονται από ηλεκτρικά αγώγιμα οξειδία ή από αναμεμιγμένα κεραμικά υλικά ηλεκτρονιακά και ιοντικά αγώγιμα. Το πιο κοινό υλικό τους είναι ο μαγνητίτης λανθανίου με προσμίξεις στροντίου .



Σχήμα 2.9 : Άνοδος και κάθοδος SOFC κυψέλης.

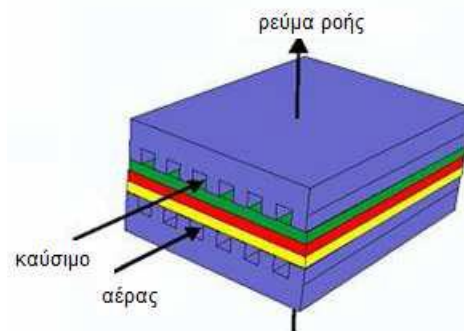
Ο πιο αποτελεσματικός ηλεκτρολύτης για τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της SOFC είναι από οξείδιο του ζirkονίου εμποτισμένο με μικρή ποσότητα ύττριας (YSZ). Και άλλα υλικά έχουν ερευνηθεί όπως Bi_2O_3 , CeO_2 και TaO_5 . Τα οξειδία του ζirkονίου είναι πολύ σταθερά και σε αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον, το οποίο παρατηρείται στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψέλης καυσίμου. Η ικανότητα του να άγει ιόντα O^{2-} οφείλεται στην κρυσταλλική δομή των ζirkονίων, στην οποία κάποια από το ιόντα Zr^{4+} αντικαθίσταται με Y^{3+} ιόντα .Η ιονική αγωγιμότητα της YSZ είναι συγκρίσιμη με αυτή υγρών ηλεκτρολυτών. Ένα μικρό ποσό αλουμίνας προστίθεται στο YSZ για να βελτιώσει την μηχανική του σταθερότητα και εξοικονομώντας υλικό κάνει την κατασκευή μικρότερη και φθηνότερη. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να κατασκευάζεται πολύ λεπτός (25-50 μm) εξασφαλίζοντας ότι οι ωμικές απώλειες στις SOFC να είναι συγκρίσιμες με των άλλων τύπων κυψελών.

Τα προαναφερθέντα διακριτά μέρη, ενώνονται μεταξύ τους με το υλικό σύνδεσης. Στις επίπεδες κυψέλες το υλικό σύνδεσης είναι διαφορετικό από αυτό των κυλινδρικών κυψελών. Μέταλλα όπως ανοξείδωτοι χάλυβες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικό σύνδεσης κυρίως για συστοιχίες που λειτουργούν σε θερμοκρασιακό εύρος 800-1000 °C. Συμβατικοί τύποι ατσαλιού παρουσιάζουν μια μη αντιστοιχία στον συντελεστή θερμικής διαστολής όταν ο ηλεκτρολύτης είναι YSZ. Για να ξεπεράσουν αυτό το πρόβλημα αναπτύχθηκαν νέα κράματα όπως το $\text{Cr}_5\text{FeY}_2\text{O}_3$. Δυστυχώς τέτοια κράματα μπορούν να δηλητηριάσουν την κάθοδο με χρώμιο. Μια εναλλακτική λύση που προτιμάται κυρίως στο κυλινδρικό τύπο κυψελών είναι η χρήση ενός κεραμικού υλικού για σύνδεση όπως ο χρωμίτης λανθανίου (lanthanum chromite). Αυτό το υλικό παρουσιάζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που ενισχύεται όταν κάποια ποσότητα του λανθανίου αντικαθίσταται από μαγνήσιο ή κάποιο άλλο αλκαλικό στοιχείο .

2.6.5.2. Γεωμετρία SOFC κυψελών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δυο είναι οι κύριοι τύποι SOFC κυψελών που αναπτύσσονται: οι κυλινδρικής γεωμετρίας και οι επίπεδης γεωμετρίας. Ο επίπεδος σχεδιασμός μας βοηθά να έχουμε μια απλή σειρά ηλεκτρικής σύνδεσης ανάμεσα στις κυψέλες χωρίς το μακρύ μονοπάτι ρεύματος που έχουμε στις κυλινδρικές κυψέλες. Οι διπολικές επιφάνειες έχουν ως αποτέλεσμα λιγότερες ωμικές απώλειες από ότι στην κυλινδρική κυψέλη. Αυτό οδηγεί σε μια ανώτερη επίδοση της συστοιχίας και σε πολύ υψηλότερη πυκνότητα ισχύος. Ένα άλλο πλεονέκτημα του επίπεδου σχεδιασμού είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής. Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα είναι η ανάγκη για στεγανή επισφράγιση των αερίων γύρω από το τέλος των στοιχείων της κυψέλης. Καπάκια συμπίεσης είναι δύσκολο να εφαρμοστούν, και γυάλινα κεραμικά καπάκια έχουν αναπτυχθεί στην προσπάθεια να βελτιωθεί η υψηλής θερμοκρασίας επισφράγιση. Θερμικές πιέσεις στην διεπιφάνεια ανάμεσα σε διαφορετικές κυψέλες και στα υλικά της συστοιχίας συνολικά προκαλούν μηχανική υποβάθμιση . Παρόλη τη θεμελιώδη έλξη σε επίπεδο πυκνότητας ισχύος και αποδοτικότητας σε σχέση με τον κυλινδρικό

σχεδιασμό, πολλοί οργανισμοί έχουν εγκαταλείψει την ανάπτυξη επίπεδων SOFC εξαιτίας όλων των έμφυτων τεχνικών προβλημάτων.

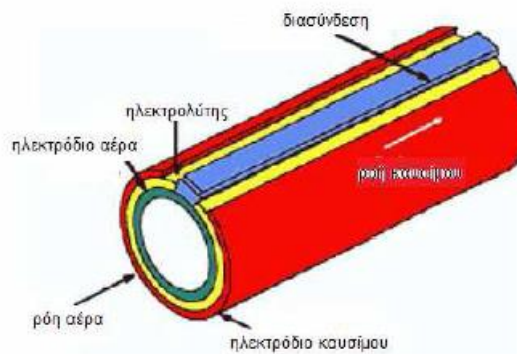


Σχήμα 2.10 : SOFC κυψέλη επίπεδης γεωμετρίας.

Ο κυλινδρικός σχεδιασμός μελετήθηκε από την US Westinghouse Electron Corporation στο τέλος της δεκαετίας του 1970. Το αρχικό σχέδιο χρησιμοποίησε ένα ειδικό πορώδες υλικό (calcia) σταθεροποιημένο με οξείδιο του ζirkονίου σωλήνα υποστήριξης, 1 με 2 mm πάχος μέσα στον οποίο κυλινδρικές άνοδοι ήταν τοποθετημένες. Ο ηλεκτρολύτης, η διασύνδεση και τέλος το ηλεκτρόδιο του καυσίμου τοποθετούνται στην κορυφή της ανόδου. Αργότερα στις αρχές της δεκαετίας του 1980 η διαδικασία αντιστράφηκε, έτσι ώστε το ηλεκτρόδιο του αέρα να είναι το πρώτο επίπεδο που τοποθετείται στον σωλήνα από οξείδιο του ζirkονίτη και το ηλεκτρόδιο του καυσίμου από έξω από τον σωλήνα (Larminie et al, 2003). Το πρόβλημα με τον κυλινδρικό σχεδιασμό από την αρχή ήταν η χαμηλή πυκνότητα ισχύος και το υψηλό κόστος κατασκευής. Η χαμηλή πυκνότητα ισχύος είναι αποτέλεσμα του μακριού μονοπατιού που το ηλεκτρικό ρεύμα διανύει από κυψέλη σε κυψέλη και λόγω των μεγάλων κενών μέσα στην δομή της συστοιχίας. Το υψηλό κόστος οφείλεται στη μεθόδου τοποθέτησης του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων η οποία λαμβάνει χώρα σε δωμάτιο κενού.

Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των κυλινδρικών SOFC είναι ότι τα καπάκια επισφράγισης υψηλής θερμοκρασίας δεν χρειάζονται. Κάθε σωλήνας κατασκευάζεται σαν ένας μεγάλος σωλήνας δοκιμών, σφραγισμένος στο ένα τέλος. Το καύσιμο ρέει εξωτερικά κατά μήκος του σωλήνα προς το ανοικτό άκρο. Ο αέρας τροφοδοτείται μέσω ενός λεπτού σωλήνα αλουμινίου τοποθετημένος κεντρικά στο εσωτερικό κάθε κυλινδρικής κυψέλης. Η θερμότητα που παράγεται μέσα στην

κυψέλη φέρνει τον αέρα στην θερμοκρασία λειτουργίας. Ο αέρας τότε ρέει μέσα στην κυψέλη καυσίμου προς το ανοικτό άκρο. Σε εκείνο το σημείο αέρας και μη χρησιμοποιημένο καύσιμο από την άνοδο καίγονται και έτσι η θερμοκρασία στην έξοδο της κυψέλης είναι άνω των 1000°C. Αυτή η καύση προσφέρει επιπρόσθετη θερμότητα που χρησιμοποιείται για να προθερμάνει τον σωλήνα τροφοδότησης αέρα .



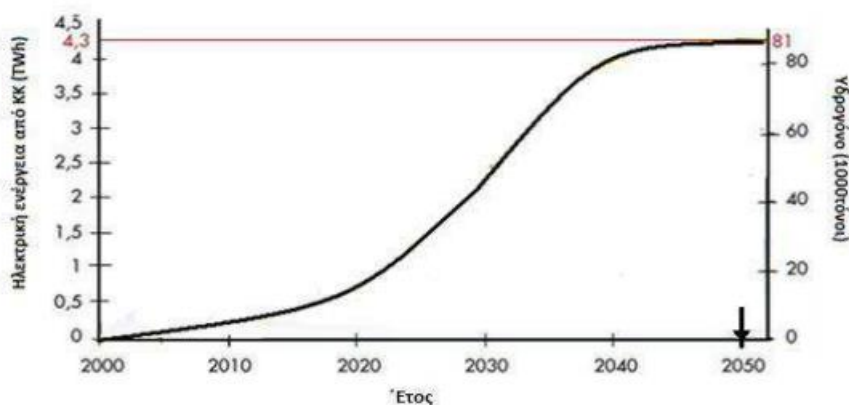
Σχήμα 2.11 : SOFC κυψέλη κυλινδρικής γεωμετρίας.

2.7. Εμπορικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου

Οι ολοένα αυξανόμενες ανάγκες για παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως, αλλά και η σημαντική μόλυνση του περιβάλλοντος που έχει παρουσιαστεί τα τελευταία χρόνια λόγω των αυξημένων εκπομπών CO₂, οδήγησαν στην αναζήτηση και ανάπτυξη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, φιλικών προς το περιβάλλον. Οι κυψέλες καυσίμου έχουν βρεθεί στο κέντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος καθώς αποτελούν μια ελπιδοφόρα τεχνολογία γιατί:

- Η λειτουργία τους δεν είναι ρυπογόνα, καθώς το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι κυρίως το H₂
- Η απόδοσή τους είναι μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών μηχανών εσωτερικής καύσης
- Αποτελούνται από μεμονωμένα και ανεξάρτητα τμήματα, και επομένως η συντήρησή τους είναι ευκολότερη
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συμπαραγωγή ενέργειας και θερμότητας.

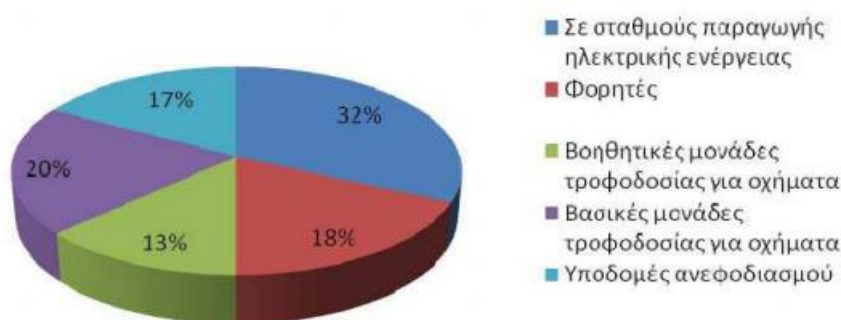
Σύμφωνα με τα πιο αισιόδοξα σχέδια, στη δεκαετία του 2050, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα, αιολική ενέργεια, γεωθερμία, ηλιακή ενέργεια, κυψέλες καυσίμου) θα έχουν κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εάν οι συνθήκες στο μέλλον φανούν ευνοϊκές, όλες οι ενεργειακές απαιτήσεις για μεταφορές θα καλύπτονται από υδρογόνο, με τη χρήση κυψελών καυσίμου τύπου PEM. Επίσης υπολογίζεται πως μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας για οικιακή χρήση αλλά και ταυτόχρονη συμπαραγωγή θερμότητας θα γίνονται με τη βοήθεια κυψελών τύπου SOFC.



Σχήμα 2.12 : Πρόβλεψη παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου.

Οι κυψέλες καυσίμου λόγω των χαρακτηριστικών λειτουργίας και της κατασκευαστικής τους δομής έχουν τη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε ένα μεγάλο εύρος, από μερικά MW έως αρκετές εκατοντάδες kW. Έχουν ήδη κατασκευαστεί αυτοκίνητα, λεωφορεία, και ποδήλατα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου. Είναι επίσης ιδανικά για μονάδες κατανεμημένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε κτίρια προσφέροντας ευελιξία στην τροφοδοσία ισχύος, ειδικά όταν συνδυάζονται και με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Χρησιμοποιούνται για εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας μεγάλης ή μικρής κλίμακας (UPS) και μπορούν να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες σε φορητές συσκευές.

Σε μια παγκόσμια έρευνα αγοράς που διεξήγαγε το «US Fuel Cell Council» αναφέρεται η κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου ανά εφαρμογή όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



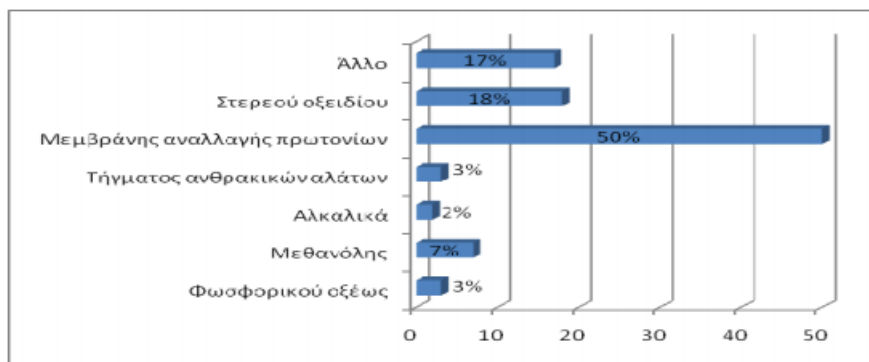
Εφαρμογές	Η.Π.Α.	Ιαπωνία	Ευρώπη	Καναδάς
Σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	55	17	30	33
Φορητές	42	2	16	20
Βοηθητικές μονάδες τροφοδοσίας για οχήματα	27	5	17	25
Βασικές μονάδες τροφοδοσίας για οχήματα	28	10	15	36
Υποδομές ανεφοδιασμού	33		23	-
Σύνολο	185	35	101	114

Σχήμα 2.13 : Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου ανά εφαρμογή και ανά χώρα.

2.7.1. Εφαρμογές στα μέσα μεταφοράς

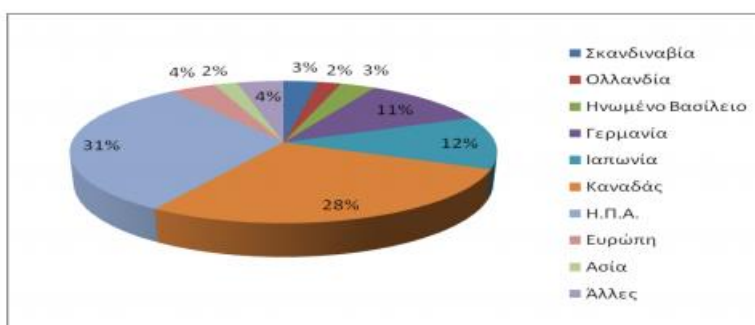
Το πρώτο λεωφορείο του οποίου η λειτουργία βασιζόταν σε μία κυψέλη PEM και χρησιμοποιούσε σαν καύσιμο H₂ κατασκευάστηκε το 1993 από την Ballard Power System. Από τότε και μέχρι σήμερα πολλές γνωστές αυτοκινητοβιομηχανίες (όπως η Honda, η Toyota, η Nissan, η Ford, η Daimler-Benz, η Mazda, η Chrysler) ασχολούνται με την ενσωμάτωση της τεχνολογίας των PEM στην κατασκευή οχημάτων.

Οι εφαρμογές σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας αγοράς (32%), ενώ ακολουθούν τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με 20%. Οι εταιρίες και οι δραστηριότητες των ερευνητικών κέντρων επικεντρώνονται στην ανάπτυξη κυρίως κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και λιγότερο σε αυτές του στερεού οξειδίου, όπως φαίνεται στην έρευνα που έκανε το «US Fuel Cell Council» το 2007.



Σχήμα 2.14 : Η κατανομή των παραγόμενων κυψελών καυσίμου ανά είδος το έτος 2007.

Ακολουθεί η γεωγραφική κατανομή των εταιριών και των ερευνητικών κέντρων, που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου. Παρατηρούμε ότι την πρώτη θέση καταλαμβάνει ο Καναδάς και στη συνέχεια ακολουθούν οι Η.Π.Α. και η Γερμανία.



Σχήμα 2.15 : Γεωγραφική κατανομή των εταιριών και ερευνητικών κέντρων που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου.

Οι κατασκευαστικές εταιρίες των κυψελών καυσίμου επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους για εφαρμογές των τεχνολογιών που αναπτύσσουν στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα λόγω του προβλεπόμενου μεγέθους της αγοράς. Τα καινοτόμα αυτοκίνητα αποτελούν ένα μεγάλο κίνητρο για την ανάπτυξη τεχνολογιών κυψελών καυσίμου, αφού τα συμβατικά συμβάλουν σημαντικά στην μόλυνση της ατμόσφαιρας.

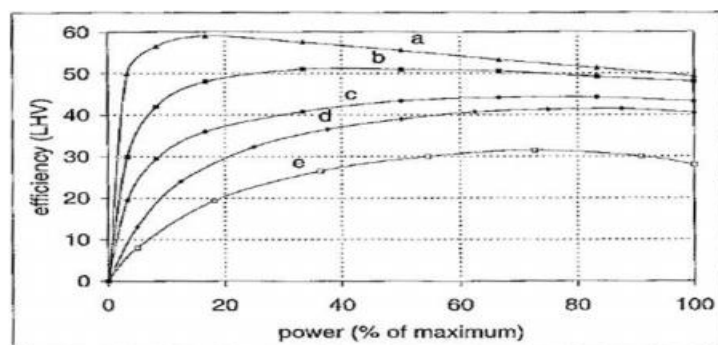
Σχεδόν όλες οι αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν κατασκευάσει πρότυπα οχήματα κυψελών καυσίμου και έχουν ανακοινώσει τη μαζική παραγωγή τους στο άμεσο μέλλον. Αρκετά από αυτά χρησιμοποιούν μόνο κυψέλες υδρογόνου ως πηγή τροφοδοσίας, ενώ κάποια άλλα χρησιμοποιούν και μπαταρίες ως εναλλακτική πηγή

τροφοδοσίας. Το καύσιμο είναι είτε καθαρό υδρογόνο σε υγρή ή αέρια μορφή, είτε από αναμόρφωση. Φωτογραφίες μερικών αυτοκινήτων που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου παρουσιάζονται στη συνέχεια.



Σχήμα 2.16 : Πρότυπα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου.

Η δυσκολία παραγωγής και η έλλειψη υποδομών για τη διάθεση του υδρογόνου αποτελεί, προς το παρόν, ένα εμπόδιο για την ευρεία χρήση αυτοκινήτων με κυψέλες καυσίμου. Πολλά πρότυπα οχήματα έχουν εγκατεστημένο έναν αναμορφωτή καυσίμου και έτσι μπορούν να τροφοδοτούνται απευθείας με υδρογονάνθρακες. Βέβαια, η εγκατάσταση αναμορφωτών αυξάνει το κόστος, την πολυπλοκότητα της κατασκευής του αυτοκινήτου και επιπλέον έχουμε έκλυση επιβλαβών καυσαερίων στην ατμόσφαιρα, λιγότερα βεβαίως από αυτά των μηχανών εσωτερικής καύσης. Οι αποδόσεις των κυψελών καυσίμου και των μηχανών εσωτερικής καύσης δεν πρέπει να συγκρίνονται μόνο στα σημεία μέγιστης ισχύος τους. Οι δύο αυτές τεχνολογίες παρουσιάζουν δυο εντελώς διαφορετικές χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης – ισχύος, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα.



Σχήμα 2.17 : Σύγκριση αποδόσεων των κυψελών καυσίμου και των μηχανών εσωτερικής καύσης.

- a) σύστημα κυψελών καυσίμου που λειτουργεί σε χαμηλή θερμοκρασία και πίεση.
- b) σύστημα κυψελών καυσίμου που λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση.
- c) σύστημα κυψελών καυσίμου με αναμορφωτή καυσίμου.
- d) μηχανή εσωτερικής καύσης με ανάφλεξη μέσω συμπίεση (diesel).
- e) μηχανή εσωτερικής καύσης με ανάφλεξη μέσω σπινθήρα (βενζινοκινητήρας).

Αν και οι μηχανές εσωτερικής καύσης παρουσιάζουν μέγιστη απόδοση κοντά στη μέγιστη ισχύ τους, ένα σύστημα κυψελών καυσίμου παρουσιάζει μέγιστη ισχύ σε μερική φόρτιση. Εξαιτίας αυτού, η απόδοση των υδρογονοκίνητων οχημάτων σε μια τυπική αστική οδηγική συμπεριφορά, όπως αυτή που φαίνεται στο σχήμα , όπου η μηχανή του οχήματος λειτουργεί ως επί το πλείστον σε μερική φόρτιση, μπορεί να είναι έως και διπλάσια σε σύγκριση με αυτή των μηχανών εσωτερικής καύσης. Η απόδοση ενός οχήματος που διαθέτει κυψέλες καυσίμου και τροφοδοτείται με υδρογόνο για ένα τυπικό τρόπο οδήγησης παίρνει τιμές πάνω από 40%. Η απόδοση των οχημάτων που διαθέτουν και αναμορφωτή καυσίμου μειώνεται σε σύγκριση με αυτή των οχημάτων που τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο, αλλά εξακολουθεί να είναι μεγαλύτερη αυτής των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Πέραν των μικρών επιβατικών αυτοκινήτων, τα συστήματα κυψελών καυσίμου χρησιμοποιούνται και σε επαγγελματικά οχήματα καθώς και σε αστικά λεωφορεία. Όσον αφορά τα αστικά λεωφορεία, οι απαιτήσεις είναι αρκετά διαφορετικές σε σχέση με τα μικρά αυτοκίνητα. Απαιτούν περισσότερη ισχύ, τυπικά από 250 kW και άνω, και ο τρόπος χρήσης τους διαφέρει αφού απαιτούν συχνές εκκινήσεις και στάσεις. Τα αστικά λεωφορεία έχουν κεντρικούς σταθμούς τροφοδότησης καυσίμου και αυτό διευκολύνει τη δημιουργία σταθμών παραγωγής υδρογόνου. Μπορούν εύκολα να αποθηκεύσουν μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, συνήθως πάνω από 20 kg σε φιάλες των 250 ή και 300 bar στην οροφή του λεωφορείου. Επειδή το υδρογόνο είναι πιο ελαφρύ από τον αέρα, η τοποθέτηση στην οροφή αποτελεί μια αρκετά ασφαλή λύση. Υπό την αιγίδα του ευρωπαϊκού προγράμματος «Clean Urban Transport for Europe» (CUTE), αρκετές μεγάλες ευρωπαϊκές πόλεις όπως το Άμστερνταμ, η Βαρκελώνη, το Αμβούργο, το Λονδίνο, η

Μαδρίτη, η Στοκχόλμη, η Στουτγάρδη και άλλες, χρησιμοποιούν υδρογονοκίνητα λεωφορεία.

2.7.2 Εφαρμογές για οικιστική και προσωπική χρήση

Οι κυψέλες καύσιμου ατομικής και οικιστικής χρήσης θα ξεσηκώσουν την ανεξάρτητη ηλεκτρική παραγωγή. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους φορητούς υπολογιστές, στα κινητά τηλέφωνα και στα φορητά cd player αντικαθιστώντας πλήρως τις μπαταρίες ξηρού τύπου. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μια καθαρή και ήσυχη πηγή είτε αρχικής είτε εφεδρικής ηλεκτρικής δύναμης στα αστικά, προαστιακά καθώς και εξοχικά σπίτια.



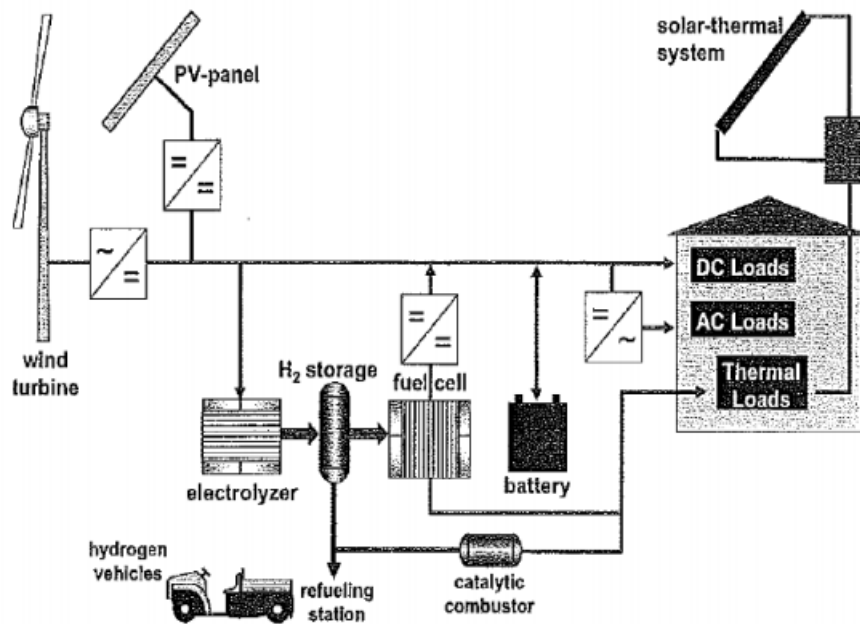
Σχήμα 2.18 : Κινητό τηλέφωνο με μπαταρία κυψέλης καυσίμου τροφοδοσίας μεθανόλης

2.7.3. Εφαρμογές σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Πολλά συστήματα κυψελών καυσίμου έχουν κατασκευαστεί για στατικές εφαρμογές. Ο βασικός σχεδιασμός τέτοιων συστημάτων δεν διαφέρει και πολύ από εκείνων που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρικά οχήματα. Παρόλα αυτά, σε αυτές τις εφαρμογές υπάρχουν κάποια κρίσιμα ζητήματα όπως είναι η επιλογή του καυσίμου, οι κλιματολογικές συνθήκες και η απομάκρυνση της εκλυόμενης θερμότητας. Επιπρόσθετα, οι απαιτήσεις σε βάρος και όγκο δεν είναι τόσο κρίσιμες όπως στις φορητές εφαρμογές. Τα επιτρεπτά επίπεδα θορύβου είναι χαμηλότερα για τις εφαρμογές, ειδικά στην περίπτωση που είναι εγκατεστημένες σε εσωτερικούς χώρους. Οι χρόνοι εκκίνησης στα ηλεκτρικά οχήματα που διαθέτουν κυψέλες καυσίμου είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων, ενώ στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός για την εκκίνηση παρά μόνο αν χρησιμοποιούνται ως εφεδρικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι κύριες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι:

- i. Πηγή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας αντικαθιστώντας το δίκτυο σε απομακρυσμένες περιοχές.
- ii. Πηγή διασυνδεδεμένη παράλληλα με το δίκτυο, λειτουργώντας είτε ως σταθμός βάσης είτε καλύπτοντας τις αιχμές ζήτησης.
- iii. Συνδυασμός με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως οι ανεμογεννήτριες και τα φωτοβολταϊκά παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια σε περιόδους που οι άλλες πηγές δεν καλύπτουν τη ζήτηση. Μια τέτοια διασύνδεση παρουσιάζεται στο σχήμα 2.19.
- iv. Εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας όταν το δίκτυο αδυνατεί να παρέχει ενέργεια λόγω βλάβης.



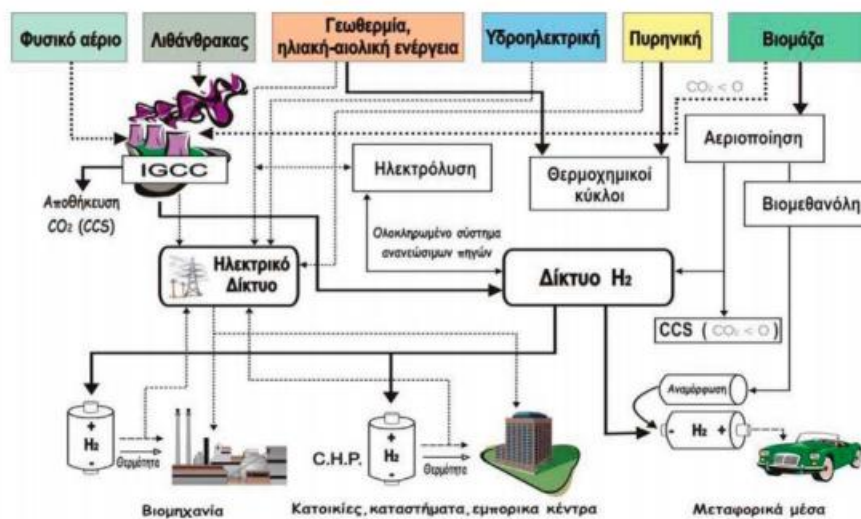
Σχήμα 2.19 : Σχηματική παράσταση ενός πάρκου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Η εισαγωγή των κυψελών καυσίμου στην αγορά προϋποθέτει τη μείωση του κόστους κατασκευής τους το οποίο δεν θα πρέπει να ξεπερνά:

- 50 €/ kW για ιδιωτικής χρήσης αυτοκίνητα
- 200-300€ / kW για λεωφορεία

- 400-600 €/ kW για φορητές εφαρμογές
- 400-600 €/ kW για συμπαραγωγή ενέργεια και θερμότητας

Το σημερινό κόσμος μιας κυψέλης τύπου PEM είναι αρκετά υψηλό (3000-5000€/ kW), και οφείλεται κυρίως στο υψηλό κόστος της πλατίνης (για φόρτιση του ηλεκτροδίου ίση με 0,3 mg Pt / cm² υπολογίζεται ίσο με 400-800 €/ kW) και της πολυμερικής μεμβράνης Nafion (40- 200€/ Kw). Τέλος, η εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμου προϋποθέτει, τη δημιουργία υποδομών και εγκαταστάσεων παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης υδρογόνου.



Σχήμα 2.20 : Πρόβλεψη της εικόνας της οικονομίας του υδρογόνου στο μέλλον. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να βασίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πηγές.

2.8. Κυψέλες καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα (Direct Carbon Fuel Cells, DCFC).

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν πάντοτε αέρια ή υγρά καύσιμα. Μία τεχνολογία κυψελών καυσίμου η οποία έχει προσελκύσει την προσοχή πρόσφατα (η άμεσης χρήσης άνθρακα κυψέλη καυσίμου, DCFC) χρησιμοποιεί στερεά καύσιμα(άνθρακα) και μετατρέπει τη χημική ενέργεια του άνθρακα σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω της άμεσης συμμετοχής της στις αντιδράσεις της κυψέλης και στην ηλεκτροχημική οξείδωση . Οι κυψέλες καυσίμου DCFC λειτουργούν με βάση τις ίδιες ηλεκτροχημικές αρχές με τις συμβατικές κυψέλες

καυσίμου αλλά βασίζονται σε ένα σταθερό καρβονυλικό υλικό που χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Το ποσοστό χρήσης του καυσίμου μπορεί να είναι σχεδόν το 100 % σε σύγκριση με περίπου 85 % για τις περισσότερες άλλες κυψέλες καυσίμου. Η ηλεκτρική απόδοση αναμένεται να είναι πάνω από 70 % - σχεδόν διπλάσιες από εκείνες της σημερινής γενιάς με καύση άνθρακα που οδηγεί σε 50 % μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Η ποσότητα του CO₂ που χρειάζεται για αποθήκευση / δέσμευση επίσης είναι μόλις η μισή. Επιπλέον, το εξερχόμενο αέριο είναι σχεδόν καθαρό ρεύμα διοξειδίου του άνθρακα, που απαιτεί ελάχιστη ή καμία εργασία διαχωρισμού και επεξεργασίας για δέσμευση. Ως εκ τούτου, η ενέργεια και το κόστος των κυρώσεων για τη δέσμευση του CO₂ θα είναι σημαντικά μικρότερα από ό, τι για τις άλλες τεχνολογίες. Πιθανές πηγές ανθρακικών καυσίμων περιλαμβάνουν αποθέματα άνθρακα, γραφίτη, αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), φυσικό αέριο, και άλλα ανθρακούχα υλικά, συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας, όπως ο φλοιός του ρυζιού, κελύφη καρπών, φλούδες καλαμποκιού, το γρασίδι και το ξύλο. Αυτά τα καύσιμα είναι φθηνά, άφθονα, και άμεσα διαθέσιμα και σε αντίθεση με άλλες κυψέλες καυσίμου, η ευρεία εφαρμογή των DCFC δεν απαιτεί ριζική αλλαγή στις υπάρχουσες υποδομές. Ωστόσο, η τεχνολογία είναι σε πρώιμο στάδιο της ανάπτυξης που απαιτεί πολλές πολύπλοκες προκλήσεις που πρέπει να ξεπεραστούν, σχετικά με τα υλικά, το μηχανισμό παροχής καυσίμου και την ανάπτυξη του συστήματος, πριν να μπορεί να εμπορευματοποιηθεί.

2.8.1. Ιστορική αναδρομή

Η πρώτη απόπειρα χρήσης του άνθρακα απ'ευθείας σε μια κυψέλη καυσίμου ήταν 1855 από τον Antoine Becquerel Cesar, που χρησιμοποιούσε πλατίνα και ηλεκτρόδια άνθρακα βυθισμένα σε ένα τηγμένο διάλυμα νιτρικού νατρίου. [17,18] Στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των DCFC, η κύρια μεταβλητή ήταν ο τηγμένος ηλεκτρολύτης, και αρκετές ευρεσιτεχνίες προτάθηκαν. Μια τέτοια ήταν εκείνη της χρήσης τηγμένου υδροξειδίου, η οποία κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1896 από τον William W. Jacques. Ο Jacques χρησιμοποιώντας άνθρακα ως καύσιμο με αέρα να εγχύεται εντός του ηλεκτρολύτη επίτευξε υψηλή απόδοση, αλλά το σύστημα του αργότερα διαπιστώθηκε ότι είχε απόδοση μόλις 8%.

Μια σειρά από λιγότερο επιτυχημένα μίγματα ηλεκτρολυτών είχαν προταθεί το 1910 πριν από τον Baur [19] , όπου διερευνήθηκε μια κυψέλη καυσίμου με τηγμένο υδροξείδιο του νατρίου , η οποία περιελάμβανε ένα ηλεκτρόδιο αέρα και λειτουργούσε για διάφορα είδη καυσίμων, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα και της ζάχαρης. Ο Baur και οι συνεργάτες του συνέχισαν να αναπτύσσουν και να τελειοποιούν αυτές τις κυψέλες καυσίμου και, το 1921, κατέληξαν σε ένα σχέδιο που ενσωμάτωνε έναν ηλεκτρολύτη τηγμένων ανθρακικών αλάτων που προσροφάται σε ένα πορώδες κεραμικό. Η κυψέλη αυτή λειτουργούσε στους 800 ° C και χρησιμοποίησε μια ράβδο σιδήρου ως άνοδο και ένα οξείδιο του σιδήρου ως κάθοδο. Αυτή η έρευνα σχετικά με τους ηλεκτρολύτες τηγμένων αλάτων άνοιξε το δρόμο για τις σύγχρονες (MCFC).

Κατά τη διάρκεια και μετά τη δεκαετία του 1980, η ανάμιξη των βιομηχανιών γύρω από τις κυψέλες MCFC επεκτάθηκε γρήγορα και εταιρείες, όπως η Mitsubishi, η Hitachi, η Toshiba, η Fuji, η IHI, και η Siemens, όλες συνεισέφεραν σημαντικά στη κατασκευή μεγαλύτερης κλίμακας και διάρκειας ζωής και λειτουργίας των MCFCs. Ωστόσο, για να αποτελέσουν οι MCFCs ανταγωνιστική πηγή ηλεκτρικής ενέργειας, το κόστος πρέπει να φθάσει το όριο των περίπου 1.500 €/kW.

Η κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) αναπτύχθηκε λίγο μετά τις MCFC. Η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σήμερα, αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Nernst το 1897 για την παραγωγή φωτός. Ένας φοιτητής του Nernst, ο Schottky, συνειδητοποίησε τις δυνατότητες των κεραμικών ως ηλεκτρολύτες για κυψέλες καυσίμου (SOFC) το 1935. Ο Baur και ο Pries διεξήγαγαν μεγάλο μέρος από τις πρωτοποριακές εργασίες των SOFC στα 3 χρόνια από το 1937 και το 1939, με τη χρήση YSZ ηλεκτρολύτη καθώς και άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες, όπως πηλό. Οι κυψέλες τους λειτουργούσαν με αέρια καύσιμα όπως υδρογόνο, καυσαέρια πόλεων, και μονοξείδιο του άνθρακα.

Το ενδιαφέρον της βιομηχανίας για τις SOFC ήταν μεγαλύτερο και από εκείνη των MCFC, αρχίζοντας με την Westinghouse Electric Corporation, που ανέπτυξε τους σωληνοειδείς SOFC το 1958. Το 1987, η Osaka Gas και η Tokyo Gas λειτούργησαν μια συστοιχία κυψελών συνολικής ισχύς 3 kW, για 15 000 ώρες με

καύσιμο φυσικό αέριο. Από τη στιγμή που έγιναν γνωστές οι βιομηχανικές εφαρμογές των SOFCs με αέρια καύσιμα, πολλές άλλες εταιρείες έχουν επενδύσει στην ανάπτυξη τους, συμπεριλαμβανομένων των Fuji Electric Corp, Siemens, Doriner, Mitsubishi Heavy Industries, Rolls-Royce, και της Ceramic Fuel Cells Limited.

Από το 2008, ένα νέο είδος κυψελών DCFC, η υβριδική κυψέλη άμεσης χρήσης άνθρακα (HDCFC) ήρθε στο προσκήνιο [20]. Αυτό είναι μια μόνο από τις πολλές πρόσφατες εξελίξεις που έχει γνωρίσει η τεχνολογία DCFC και έχει δει πολλούς νέους ερευνητές να εισέρχονται στο χώρο αυτό. Μεγάλο μέρος του ανανεωμένου αυτού ενδιαφέροντος οφείλεται σε πρόσφατες εξελίξεις στο σχεδιασμό των DCFC, όπως η εργασία του Cherepy και των συνεργατών του στο Lawrence Livermore National Laboratory [21]. Οι συγγραφείς διέσπειραν μόρια άνθρακα σε τηγμένο καρβονίτη, βελτιώνοντας τους ρυθμούς αντίδρασης, και μετατοπίζοντας την έρευνα μακριά από τη χρήση των ράβδων άνθρακα σε συστήματα MCFC τεχνολογίας DCFC. Επίσης, για τις DCFC κυψέλες, η δύο διαμερισμάτων υψηλής θερμοκρασίας κυψέλη καυσίμου από τον Gur και τον Huggins [22] άνοιξε το δρόμο για τις μελλοντικές διαιρούμενου τύπου άμεσης χρήσης άνθρακα SOFC κυψέλες με ανεξάρτητο έλεγχο θερμοκρασίας τόσο του ανοδικού θαλάμου καύσης όσο και του ηλεκτρολύτη.

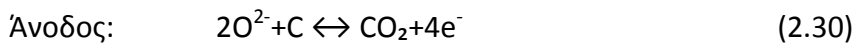
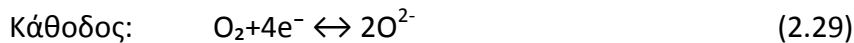
2.8.2. Αρχή λειτουργίας

Οι DCFC μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του άνθρακα απευθείας σε ηλεκτρική χωρίς την ανάγκη για αεριοποίηση. Η βασική δομή μίας κυψέλης καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με άνθρακα (DCFC) είναι πανομοιότυπη με εκείνη των υπόλοιπων κυψελών καυσίμου, με την άνοδο και την κάθοδο να διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη που επιδεικνύει αποκλειστικά ιοντική αγωγιμότητα και είναι ηλεκτρονιακός μονωτής (μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα). Η μόνη διαφορά είναι ότι ο θάλαμος της ανόδου τροφοδοτείται με ένα στερεό καύσιμο που αλληλεπιδρά (αντιδρά) άμεσα με το ανοδικό ηλεκτρόδιο προς παραγωγή καυσαερίων.

Για να λειτουργήσει η κυψέλη καυσίμου σε μέγιστη απόδοση, η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου πρέπει να είναι:



Οι ημι-αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου είναι οι εξής:



Οι αντιδράσεις στην DCFC παράγουν σχεδόν καθαρό διοξείδιο του άνθρακα , με την προϋπόθεση ότι υψηλής καθαρότητας άνθρακας χρησιμοποιείται ως καύσιμο ,το οποίο μπορεί να περιέχεται σε ένα πυκνό ρεύμα και εύκολα συλλαμβάνονται για μεταγενέστερη χρήση ή διάθεση αποφεύγοντας την ανάγκη για δαπανηρές τεχνολογίες διαχωρισμού αερίων.

Οι αντιδράσεις συμβαίνουν σε θερμοκρασίες κάτω από αυτές της παραδοσιακής καύσης άνθρακα ή της αεριοποίησης. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες λειτουργίας εξακολουθούν να είναι υψηλά, τυπικά στην περιοχή των 600-900 ° C και ποικίλουν ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη και τον τύπο της κυψέλης. Σε όλες τις DCFC κυψέλες, μία πλευρική αντίδραση που είναι γνωστή ως η αντίστροφη Boudouard λαμβάνει χώρα, όπου οι συνθήκες λειτουργίας επιτρέπουν. Η αντίδραση αυτή είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη σε κυψέλες υψηλής θερμοκρασίας (όπως η άμεση MCFCs και η SOFC), διότι η αντίστροφη αντίδραση Boudouard ευνοείται θερμοδυναμικά σε θερμοκρασίες άνω των 700°C. Η αντίδραση Boudouard έχει μεγάλες συνέπειες για την απόδοση τόσο των άμεσων MCFC και SOFC και, ως εκ τούτου, είναι ένα εξαιρετικά σημαντική παράμετρος των τελευταίων. Η αντίστροφη αντίδραση Boudouard είναι επίσης γνωστή ως η αντίδραση αεριοποίησης και δίνεται παρακάτω:



Η γενική αντίδραση για όλων των ειδών τις DCFC διατάξεις απλοποιείται στη γνωστή αντίδραση οξείδωσης του άνθρακα όπως φαίνεται παρακάτω:



Ωστόσο, η οξείδωση είναι ηλεκτροχημικού χαρακτήρα και εμπλέκει διάφορα στάδια της αντίδρασης που περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη για διατάξεις μη στερεών οξειδίων. Η κατανόηση των μηχανισμών αντίδρασης που εμπλέκονται σε όλα τα βήματα μετατροπής από στερεά ανθρακούχα ύλη σε διοξείδιο του άνθρακα είναι ζωτικής σημασίας για την αντιστοίχιση του πιο κατάλληλου καυσίμου με το αντίστοιχο σύστημα DCFC. Μας επιτρέπει επίσης να καθορίσουμε ποιες τεχνικές προετοιμασίας των καυσίμων θα ωφελήσουν τη χρήση καυσίμων, την απόδοση και τη διάρκεια ζωής των κυψελών.

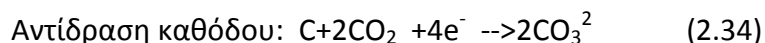
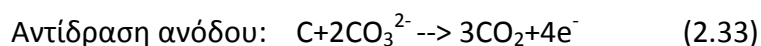
Οι MCFC και οι άμεσης χρήσης άνθρακα MCFC λειτουργούν με τη χρήση ηλεκτρολυτών τηγμένου ανθρακικού άλατος, οι οποίοι αποτελούνται από K_2CO_3 , Li_2CO_3 , και Na_2CO_3 . Αυτά τα ανθρακικά είναι παρόντες στον ηλεκτρολύτη είτε ως δυαδικά ευτηκτικά του $(Li / K)_2CO_3$ ή $(Li / Na)_2CO_3$ ή τριμερή ευτηκτικά του $(Li / K / Na)_2CO_3$. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης που απαιτείται για να επιτευχθεί η υψηλή αγωγιμότητα των τηγμένων αλάτων κυμαίνεται μεταξύ 600-800 °C. Λόγω αυτής της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, τα διάφορα μέρη της κυψέλης μπορεί να εκτεθούν σε ένα εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον, περιορίζοντας τις διαθέσιμες επιλογές υλικού και αυξάνοντας το κόστος προεπεξεργασίας που συνδέεται με τα καύσιμα που περιέχουν προσμίξεις θείου [23,24,25]. Λόγω των παραπάνω πιο σπάνια υλικά πρέπει να χρησιμοποιηθούν, όπως Inconel, Hastelloy και Kanthal. Αυτή η υψηλή διαβρωτική ικανότητα του ηλεκτρολύτη εμπόδισε την ανάπτυξη των MCFC. Στη δεκαετία 1996-2006, όμως, η διάρκεια ζωής των κυψελών βελτιώθηκε από λίγους μόλις μήνες σε 2 χρόνια. Αυτή η εξέλιξη έγινε σε μεγάλο βαθμό χάρη στη σταδιακή βελτίωση της αντοχής στη διαβρωτική ικανότητα των κρίσιμων μερών των κυψελών.

Υπήρξαν διάφορα σχέδια MCFC κυψελών που εστίασαν κυρίως στους διάφορους τρόπους εφαρμογής του άνθρακα εντός της κυψέλης, που ποικίλουν από στερεές ανόδους μέχρι και την πιο σύγχρονη μέθοδο πολτοποίησης άνθρακα-ηλεκτρολύτη. Ο πρώτος σχεδιασμός μιας στερεάς ανόδου με βάση τον άνθρακα μαστιζόταν από διάφορες αδυναμίες, όπως η διαρροή προσμείξεων (π.χ. τέφρα) εντός του ηλεκτρολύτη και τη μηχανική αστάθεια των ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα. Άλλα βασικά αρχικά μειονεκτήματα του σχεδιασμού των κυψελών, όπως

προσδιορίζονται από τον Cherepy και τους συνεργάτες του περιλαμβάνουν χαμηλά ποσοστά αντίδρασης , καθώς και οικονομικά και υλικοτεχνικά προβλήματα των ηλεκτροδίων άνθρακα . Η πλειοψηφία αυτών των θεμάτων ξεπεράστηκαν σε μεγάλο βαθμό σε ένα νέο μοντέλο από τον Vutetakis και τους συνεργάτες του. Αυτό το νέο μοντέλο αφορούσε την προσθήκη σωματιδίων άνθρακα εντός του τετηγμένο ανθρακικού ηλεκτρολύτη και παρουσίασε αυξημένα ποσοστά αντίδρασης.

Ο Cherepy και οι συνεργάτες του ερεύνησαν περαιτέρω την επίδραση διάφορων στερεών πηγών καυσίμου και των φυσικών ιδιοτήτων τους (μέγεθος σωματιδίων , το εμβαδόν επιφάνειας , και η κρυσταλλικότητα) στην απόδοση αυτής της διάταξης . Θεωρητικά μια ειδικά σχεδιασμένη κυψέλη η οποία λειτουργεί με σταθερή πόλωση ,θα μπορεί να πετύχει περίπου 100 % χρήση του καυσίμου της . Ο Li και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι αυτή η διάταξη κυψελών καυσίμου από τον Cherepy και τους συναδέλφους του πρόβαλε δυνατότητες για μια συνεχή διαδικασία και , ως εκ τούτου ,εμπορευματοποίηση. Επίσης πολλοί ερευνητές [26,27] παρατήρησαν ένα σχετικά καθαρό προϊόν CO₂ σε μια θερμοκρασία λειτουργίας 700-900 °C παρά το γεγονός ότι κάποιοι προηγούμενοι ερευνητές προέβλεπαν υψηλή συγκέντρωση CO αντ' αυτού.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις ανόδου και καθόδου:

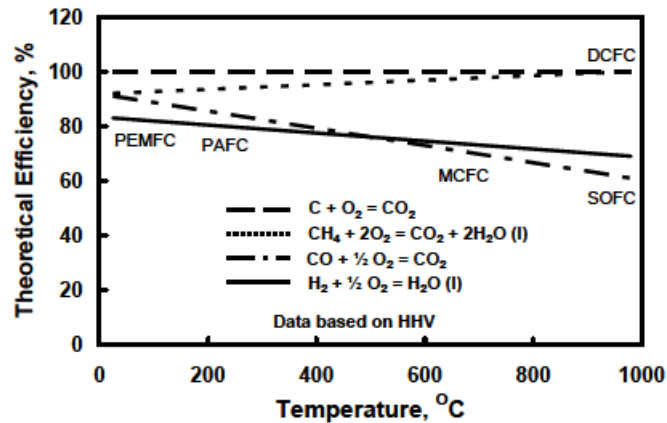


Ένας πιο λεπτομερής μηχανισμός της ανοδικής ηλεκτροχημικής οξείδωσης του άνθρακα , αναπτύχθηκε από τον Cooper και τους συνεργάτες του , προσαρμοσμένος από το αρχικό μηχανισμό του Vetter . Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με τη διαδικασία Hall και παίρνει τη μορφή μιας αντίδρασης πέντε σταδίων. Υπάρχουν βέβαια και τροποποιήσεις του μηχανισμού αυτού όπως αυτή από τον Li και τους συναδέλφους του [28], η οποία περιλαμβάνει την απαραίτητη

αποσύνθεση ενός ανθρακικού ιόντος για το σχηματισμό ενός ιόντος οξυγόνου ως ένα προκαταρκτικό βήμα . Η αντίστροφη αντίδραση Boudouard εμφανίζεται επίσης είτε όταν ο άνθρακας στο διαμέρισμα της ανόδου δεν είναι πολωμένος (για παράδειγμα , κατά τη διάρκεια της αναμονής ,του ανοικτού κυκλώματος λειτουργίας , ή σε απομακρυσμένες περιοχές της ανόδου που βιώνουν χαμηλή ροή ρεύματος) είτε όταν ο άνθρακας δεν είναι σε φυσική επαφή με την άνοδο. Ο άνθρακας που καταναλώνεται μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard έχει περιγραφεί ως « απώλεια καυσίμου άνθρακα », επειδή αποτρέπει ένα άτομο άνθρακα από τη συμμετοχή του σε μια αντίδραση με τον τετηγμένο ανθρακικό ηλεκτρολύτη . Είναι ωστόσο αναγκαία αντίδραση στις κυψέλες SOFC άμεσης καύσης άνθρακα.

2.8.3. Απόδοση

Σε μία κυψέλη καυσίμου , η απόδοση προσδιορίζεται από την θερμοδυναμική απόδοση , τον παράγοντα καυσίμου και την αναπτυσσόμενη τάση. Η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου, E_{ocv} , καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια (ΔG) της αντίδρασης οξείδωσης του καυσίμου ($E_{ocv} = - \Delta G / nF$, όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση της κυψέλης καυσίμου και F είναι η σταθερά του Faraday) . Το Σχήμα 1 δείχνει τη θερμοδυναμική απόδοση ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για διαφορετικούς τύπους καυσίμου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ελεύθερη ενέργεια, διαθέσιμη για πολλές αντιδράσεις οξείδωσης του καυσίμου, μειώνεται λόγω της εντροπίας. Για παράδειγμα, για το υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα είναι 83 και 91 % στους 25°C και 69 % και 61 % αντιστοίχως, σε 980°C . Ωστόσο, για την αντίδραση οξείδωσης του άνθρακα η εντροπία (ΔS) είναι κοντά στο μηδέν και η θερμοδυναμική απόδοση είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και παραμένει κοντά στο 100 % .



Σχήμα 2.21 : Θεωρητική απόδοση κυψελών καυσίμου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Στην περίπτωση των DCFC , το καύσιμο και τα προϊόντα είναι διακριτές ξεχωριστές φάσεις (στερεά και αέρια), καθιστώντας το χωρισμό τους και την ανακύκλωση των μη δαπανηθέντων καυσίμων ευκολότερη . Έτσι η χρησιμοποίησή του καυσίμου τους μπορεί να είναι σχεδόν 100 % . Για τις περισσότερες άλλου τύπου κυψέλες καυσίμου για τις οποίες τα προϊόντα είναι αέρια αναμεμιγμένα με άκαυστο καύσιμο , η αξιοποίηση των καυσίμων είναι τυπικά 80-85 % .

Επιτρέποντας το 20-25 % των απωλειών της αναπτυσσόμενης τάσης η απόδοση για τα DCFC αναμένεται να είναι περίπου 75-80 % με την ηλεκτρική απόδοση της τάξεως του 65-70 % λαμβανομένων υπόψη των απωλειών που σχετίζονται με το σύστημα . Με ανάκτηση θερμότητας , η συνολική απόδοση του συστήματος αναμένεται να είναι πολύ πάνω από το 80 -85 % . Ωστόσο , οι απαιτήσεις στην επεξεργασία των καυσίμων για τις DCFC είναι κάπως ασαφής σε αυτό το στάδιο και υπάρχουν κάποιες απώλειες που σχετίζονται με τον καθαρισμό και την επεξεργασία του άνθρακα που μπορεί να μειώσει τη συνολική απόδοση . Η απόδοση του ηλεκτρικού συστήματος μόνου του είναι σχεδόν διπλάσια από εκείνη της σημερινής γενιάς με καύση άνθρακα σε ΑΗΣ και σημαντικά υψηλότερη από άλλους τύπους κυψελών καυσίμου . Έτσι, σε σύγκριση με τη συμβατική καύση του άνθρακα σε ΑΗΣ , υπάρχει η δυνατότητα για μείωση κατά 50% περίπου των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και σημαντικά λιγότερη ποσότητα CO₂ θα πρέπει να παγιδεύεται .

2.8.4. Καύσιμα για κυψέλες καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα

Μια ποικιλία καυσίμων συμπεριλαμβανομένου του κάρβουνου (τόσο καφέ όσο και μαύρου) , σπτάνθρακα , πίσσα , βιομάζα και οργανικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ακατέργαστο καύσιμο . Για να αποφευχθεί η επεξεργασία καταρροής των λυμάτων του ρεύματος εξόδου και να αποφευχθεί η καταστροφή των συστατικών της κυψέλης καυσίμου, κάποια επεξεργασία του καυσίμου απαιτείται για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών και τη μετατροπή του καυσίμου σε πολύ μικρά σωματίδια άνθρακα για εύκολη καύση στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη. Η ποιότητα του άνθρακα και η δομή του φαίνεται να επηρεάζουν την κινητική του ηλεκτροδίου για την άμεση οξείδωση του και έτσι έχουν μια επίδραση σχετικά με τις επιδόσεις των κυψελών καυσίμου και την πυκνότητα ισχύος . Ωστόσο, η σχέση μεταξύ της ποιότητας των καυσίμων , της πυκνότητα ισχύος και της μακροπρόθεσμης απόδοσης των κυψελών καυσίμου δεν είναι καλά κατανοητή .Σημαντικά ζητήματα θα πρέπει να ληφθούν για την εξέταση , για μελλοντικές εξελίξεις της τεχνολογίας DCFC , όπως είναι το κόστος επεξεργασίας των καυσίμων σε σχέση με την παραγωγή ενέργειας των κυψελών και τις επιδόσεις τους (βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα) .

2.9. Τύποι κυψελών καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα

Υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι των κυψελών καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα που διακρίνονται από το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται όπως περιγράφεται παρακάτω :

1. Τηγμένου άλατος (KOH , NaOH) - θερμοκρασία λειτουργίας 500 - 600°C .
2. Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Li , Na , K) - που λειτουργούν σε θερμοκρασία 750 - 800°C
3. Κεραμικοί αγωγοί ιόντων οξυγόνου(ενισχυμένη ζιρκόνια ,οξείδιο του δημητρίου) - θερμοκρασία λειτουργίας 800 - 1000°C.

Εκτός από την χρήση διαφορετικών ηλεκτρολυτών , υπάρχουν περαιτέρω υποκατηγορίες των DCFC που διαφέρουν ως προς τα υλικά και τον σχεδιασμό της ανόδου και τη μέθοδο παράδοσης του καυσίμου στη διεπαφή ηλεκτροδίου /

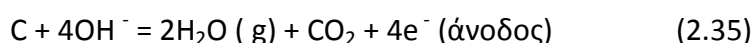
ηλεκτρολύτη ειδικά για την DCFC που βασίζεται σε κεραμικούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων O₂ :

1. στερεού άνθρακα - ρευστοποιημένης κλίνης
2. άνθρακα αναμιγμένου με ένα τετηγμένο μέταλλο
3. άνθρακα αναμιγμένου με ένα τετηγμένο άλας .

Υπάρχει και μια άλλη (λιγότερο γνωστή) τεχνολογία DCFC που βασίζεται σε υδατικό αλκαλικό ηλεκτρολύτη , η οποία χρησιμοποιεί ένα υδατικό υδροξειδιακό διάλυμα καλίου, λιθίου, νατρίου, καισίου και μαγνησίου, και λειτουργεί σε θερμοκρασίες μικρότερες των 250°C [29]. Ωστόσο, η απόδοση τέτοιων κυψελών είναι πολύ κακή.

2.9.1. Τετηγμένο άλας (KOH, NaOH) ως ηλεκτρολύτης

Αυτό το είδος της κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιεί τετηγμένο υδροξείδιο (NaOH ή KOH) ως ηλεκτρολύτη που περιέχεται σε ένα μεταλλικό δοχείο , το οποίο επίσης δρα ως κάθοδος [30]. Το καύσιμο τροφοδοτείται στην κυψέλη με τη μορφή μίας ράβδου κατασκευασμένη από γραφίτη ή άνθρακα η οποία βυθίζεται μέσα στον ηλεκτρολύτη . Αυτή η ράβδος καυσίμου επίσης, δρα ως άνοδος της κυψέλης. Αέρας τροφοδοτείται στο τετηγμένο άλας στον πυθμένα του δοχείου για την παροχή οξυγόνου στην κάθοδο . Τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι της τάξης των 500 - 650°C . Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι ως ακολούθως .

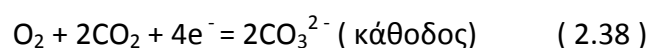
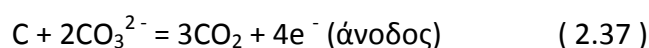


Αν και η χρήση του τηγμένου υδροξειδίου προσφέρει μεγάλο αριθμό από πλεονεκτήματα, όπως υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, υψηλότερη ηλεκτροχημική δραστηριότητα του άνθρακα, που οδηγεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας , αλλά υστερεί λόγω του σχηματισμού ανθρακικών αλάτων στο τήγμα . Τα ανθρακικά άλατα σχηματίζονται από το CO₂ ή και τον άνθρακα που αντιδρά με ιόντα υδροξειδίου στο τήγμα. Ο William Jacques ήταν ο πρώτος που έφτιαξε μια κυψέλη καυσίμου άμεσης χρήσης άνθρακα αυτού του τύπου το 1896. Τα κύρια τεχνικά ζητήματα για την εμπορευματοποίηση αυτού του τύπου κυψελών ήταν τα υψηλά

ποσοστά διάβρωσης των μετάλλων που χρησιμοποιούνται και η τεχνολογία κλιμάκωσης .

2.9.2. Τηγμένο ανθρακικό άλας (Li , Na , K) ως ηλεκτρολύτης

Αυτού του είδους κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιεί τετηγμένο ανθρακικό άλας , ως ηλεκτρολύτη και λεπτά σωματίδια άνθρακα διασκορπισμένα στον ηλεκτρολύτη , ως καύσιμο [31]. Τα ιοντικά είδη που φέρουν το φορτίο μεταξύ των ηλεκτροδίων είναι τα ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}). Μικτά τετηγμένα ανθρακικά του λιθίου, του καλίου και του νατρίου χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες λόγω της υψηλής αγωγιμότητας και της καλής σταθερότητας στην παρουσία διοξειδίου του άνθρακα . Η τυπική θερμοκρασία λειτουργιάς αυτού του τύπου καυσίμου είναι της τάξης των 750 - 800°C . Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην κυψέλη είναι ως ακολούθως .



Η κυψέλη αποτελείται από έναν πολτό του σωματιδιακού καυσίμου άνθρακα αναμιγμένο με ένα ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων του λιθίου και του καλίου. Ένας αφρός νικελίου χρησιμοποιείται σαν συλλέκτης ρεύματος της ανόδου και μια πυροσυσσωμένη φρίτα μορίων νικελίου , ως τον συλλέκτη ρεύματος καθόδου . Zirconia χρησιμοποιείται ως διαχωριστής μεταξύ των ηλεκτροδίων . Ο προσανατολισμός της κυψέλης μπορεί να ρυθμιστεί μεταξύ 5 έως 45 ° για να ενισχύσει την αποστράγγιση του ηλεκτρολύτη από την κυψέλη και ως εκ τούτου να αποφευχθεί το πλημμύρισμα της καθόδου.

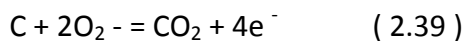
Τα κύρια τεχνικά θέματα που σχετίζονται με αυτές τις κυψέλες είναι οι υψηλές απώλειες πόλωσης καθόδου, η διάβρωση των μετάλλων επιστρωμένων σε διπολικές πλάκες και η κλιμάκωση . Περαιτέρω, τα θέματα που σχετίζονται με τα καύσιμα περιλαμβάνουν την έλλειψη μιας κατάλληλης παροχής καυσίμου για μια μακροπρόθεσμη και συνεχή λειτουργία , κακή κατανόηση της σχέσης μεταξύ της δομής του άνθρακα και της χημικής και ηλεκτροχημικής του δραστηριότητα , και η ανοχή ηλεκτρολύτη σε υψηλά ποσοστά ρύπων, όπως το θείο , η τέφρα , κλπ.

2.9.3. Κεραμικά αγωγοί ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτες (ενισχυμένη ζιρκονία, ενισχυμένη δημητρία)

Αυτό το είδος των κυψελών καυσίμου χρησιμοποιεί αγωγίμα κεραμικά ιόντων οξυγόνου (O_2^-) ως ηλεκτρολύτη. Ο πιο κοινός ηλεκτρολύτης που έχει διερευνηθεί είναι σταθεροποιημένη ζιρκονία (8-10 % mol Y_2O_3 , σε ZrO_2) . Το εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας για αυτόν τον τύπο κυψέλης είναι 800 - 1000°C . Υπάρχουν τρεις υποκατηγορίες που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου , αλλά διαφέρουν ως προς το σχεδιασμό της ανόδου και ως προς το πώς το καύσιμο παραδίδεται στη διεπιφάνεια ανόδου / ηλεκτρολύτη.

1. Στερεός άνθρακα ή ρευστοποιημένη κλίνη ως καύσιμο :

Αυτή η τεχνολογία βασίζεται στην άμεση ηλεκτροχημική αντίδραση μεταξύ του στερεού άνθρακα στην άνοδο και των ανιόντων οξυγόνου (O_2^-) τα οποία μεταφέρονται διαμέσου της μεμβράνης κεραμικού ηλεκτρολύτη από την κάθοδο στην άνοδο , σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση.

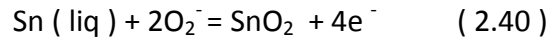


Η πλευρά της ανόδου είναι σε άμεση επαφή με τα σωματίδια άνθρακα (συνήθως μια ρευστοποιημένη κλίνη με διάταξη , για παράδειγμα , CO_2 ως αέριο ρευστοποίησης για συνεχή τροφοδοσία καυσίμου με τη διεπιφάνεια ανόδου / ηλεκτρολύτη) [32,33] . Η έρευνα για την ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας έχει μέχρι στιγμής στραφεί στις βάσεις των κυψελών που αποτελούνται από έναν δίσκο κεραμικού ηλεκτρολύτη με βάση το νικέλιο για άνοδο και λανθάνιο στρόντιο μαγγάνιο (LSM) ως κάθοδο [34,35] . Τα μείζονα τεχνικά ζητήματα , είναι η παροχή του στερεού καυσίμου προς τη διεπιφάνεια ανόδου / ηλεκτρολύτη , και η έλλειψη κατανόησης των μηχανισμών αντίδρασης της οξειδωσης του άνθρακα στη διεπιφάνεια.

2. Στερεός άνθρακα σε λειωμένο μέταλλο ως καύσιμο :

Σε αυτήν την τεχνολογία, τηγμένο μέταλλο (όπως κασσίτερος) χρησιμοποιείται ως άνοδος και ως φορέας στερεών καυσίμων άνθρακα. Τα ανιόντα

οξυγόνου που μεταφέρονται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη του αζώτου αντιδρούν με τον κασσίτερο όπως φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση.

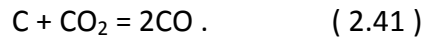


Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης (OCV) με βάση την παραπάνω ανοδική αντίδραση και το οξυγόνο (από τον αέρα) ως το οξειδωτικό μέσο στην κάθοδο είναι 0,78 V. Το οξείδιο του κασσιτέρου που σχηματίζεται έτσι μπορεί να μετατραπεί πάλι σε κασσίτερο με τη χημική αντίδραση μεταξύ του οξειδίου του κασσιτέρου και ενός καυσίμου όπως ο άνθρακας, το υδρογόνο ή το CO . Μια τέτοια κυψέλη με τηγμένο κασσίτερο ως άνοδος σε επαφή με καύσιμο άνθρακα παράγει ηλεκτρική ενέργεια με άμεση οξείδωση του άνθρακα . Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι περίπου 1000°C . Ένας διαχωριστής από πορώδες κεραμικό χρησιμοποιείται για να διαχωριστεί το τήγμα κασσιτέρου από το καύσιμο και βοηθά στη διατήρηση ενός λεπτού στρώματος κασσιτέρου σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Το μεγάλο τεχνικό εμπόδιο που αναφέρεται είναι οι υπερβολικές ανοδικές απώλειες πόλωσης που οφείλονται στη χρήση των διαχωριστών από πορώδες κεραμικό.

3. Στερεός άνθρακα σε τηγμένο ανθρακικό άλας:

Αυτή η τεχνολογία χρησιμοποιεί κυκλοφορούν τηγμένα ανθρακικά άλατα που περιέχουν ανθρακικά καύσιμα ως άνοδο και κεραμικά υλικά που άγουν ιόντα οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη [36] . Η γεωμετρία της κυψέλης είναι κυλινδρική . Ο αέρας παρέχεται μέσω ενός ομόκεντρου σωλήνας στην κάθοδο που αποτελείται από ένα μεταλλικό συλλέκτη ρεύματος και LSM ως το στρώμα του καταλύτη . Τα κυκλοφορούντα λιωμένο ανθρακικά άλατα αναμιγμένα με σωματίδια καυσίμου άνθρακα παρέχονται στην άνοδο , η οποία έχει επίσης ένα μεταλλικό πλέγμα / πηνίο ρεύμα συλλέκτη . Διάφορα είδη καυσίμων , όπως βιομάζα , άνθρακας , πίσσα κλπ. έχουν δοκιμαστεί σε αυτήν την κυψέλη . Αυτό το είδος της κυψέλης καυσίμου είναι ένα υβρίδιο μεταξύ κυψελών τηγμένων ανθρακικών αλάτων και κυψέλων καυσίμου στερεών οξειδίων με παρόμοια προβλήματα ως προς τα υλικά (διάβρωση της ανόδου του νικελίου και άλλων συστατικών, και η σταθερότητα του ηλεκτρολύτη YSZ σε περιβάλλον τετηγμένων ανθρακικών αλάτων [37]). Υπάρχει μια

περαιτέρω κατηγορία των κυψελών καυσίμου με βάση τον άνθρακα στην οποία ο άνθρακας οξειδώνεται πρώτα είτε στο εσωτερικό της κυψέλης ως ένα μέρος του σχεδιασμού του συστήματος ή εξωτερικά σε CO σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :



Το CO που σχηματίζεται έτσι αντιδρά τότε στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη με O_2^- για να σχηματίσουν CO_2 . Ένας διπλός μηχανισμός αντίδρασης είναι επίσης εφικτός. Τα σωματίδια του άνθρακα τα οποία έχουν άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη αντιδρούν με O_2^- και μετατρέπεται σε CO_2 όπως στις DCFC και τα σωματίδια άνθρακα που δεν έρχονται σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη οξειδώνονται πρώτα σε CO και στη συνέχεια, με μια ηλεκτροχημική αντίδραση σε CO_2 .

2.9.4. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με άμεση χρήση άνθρακα (DC-SOFC)

Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες των άμεσης χρήσης άνθρακα SOFC κυψελών (direct carbon SOFCs), και η κατάταξή τους εξαρτάται από τη μέθοδο της επαφής μεταξύ του καυσίμου και της ανόδου. Οι τρεις κατηγορίες είναι διαιρούμενου τύπου, φυσικής επαφής και εναποτιθέμενου άνθρακα. Υπάρχουν και άλλες διακρίσεις των άμεσης καύσης άνθρακα SOFC κυψελών, όπως οδηγούμενες από τις συνθήκες αεριοποίησης, οι ρευστοποιημένης κλίσης (FB-DCFC) [38,39] και η υβριδική (στερεού οξειδίου / τετηγμένου ανθρακικού) DCFC27.

Οι SOFC είναι κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, και ως εκ τούτου, σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας εμφανίζονται θερμοκρασίες γύρω στους 800-1000 ° C που απαιτούνται για να επιτευχθεί η επιθυμητή ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Η απόδοση των κυψελών εξαρτάται επίσης σε μεγάλο βαθμό από την κινητική των αντιδράσεων της αέριας φάσης, και ιδίως της αεριοποίηση του άνθρακα ή της αντίδραση Boudouard όταν αεριοποιείται με CO_2 . Ως εκ τούτου, μια ιδανική προετοιμασία του άνθρακα είναι απαραίτητη προκειμένου ο καύσιμος άνθρακας να είναι εύκολα αεριοποιήσιμος. Αυτό είναι σε αντίθεση με τις κυψέλες MCFC, όπου χαρακτηριστικές ομάδες επιφανειακού οξυγόνου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο. Ωστόσο, η SOFC είναι ευέλικτη από την άποψη των πηγών

καυσίμων και μπορεί να λειτουργήσει με CO, H₂, ή άλλους ελαφρούς αερίους υδρογονάνθρακες.

Ενώ υπάρχουν πολλά είδη και διακρίσεις των SOFC, πολλά χαρακτηριστικά του σχεδιασμού, όπως είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τα συστατικά της κυψέλης, είναι κοινά. Ο ηλεκτρολύτης ζirkονίας σταθεροποιημένης σε ύττρια (YSZ) επιτρέπει στις SOFC να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες 850-1000 ° C, υψηλότερη από άλλες DCFC τύπου. Οι υψηλές θερμοκρασίες απαιτούνται για να διατηρηθεί η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα του YSZ, το οποίο είναι πολύ ευαίσθητο στην μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες σε υλικά εστιάζονται στη μείωση των απαιτήσεων θερμοκρασίας για υψηλή ιοντική αγωγιμότητα έτσι ώστε να επιτευχθεί η χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών, καθώς και βελτιωμένες αντοχές στη δηλητηρίαση του καταλύτη. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργία καταργεί επίσης την ανάγκη για ακριβούς καταλύτες πλατίνας, οι οποίες έχουν επίσης προβλήματα με δηλητηρίαση από CO. Δεν υπάρχει επίσης καμία κατανάλωση ή αντίδραση με τον ηλεκτρολύτη ή τον κίνδυνο της διαρροής των ηλεκτρολυτών. Η χρήση κεραμικού υλικού για τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια σημαίνει ότι υπάρχει μικρός κίνδυνος διάβρωσης των ζωτικής σημασίας συστατικών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας μπορεί να οδηγήσουν σε μηχανική αστάθεια της κυψέλης, σε αυξημένα ποσοστά διάβρωσης στο περίβλημα των κυψελών και σε μεγαλύτερους χρόνους εκκίνησης. Στοιχεία όπως το θείο και άλλου είδους ακαθαρσίες πρέπει πρώτα να αφαιρεθούν από το καύσιμο πριν από την είσοδο του στη κυψέλη προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η διάρκεια ζωής της. Το υλικό του ηλεκτρολύτη για την SOFC είναι πυκνότερο κεραμικό από αυτό της ανόδου, που είναι πορώδες. Κοινές επιλογές για κεραμικά περιλαμβάνουν 8 % mol οξειδίου του υτρίου σε ζirkονία (Y8SZ), ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδιο (ScSZ), 9 % mol οξείδιο του σκανδίου Sc₂O₃ (9ScSZ) και οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με γαδολίνια (GDC). Οι δύο κύριες επιθυμητές ιδιότητες των κεραμικών ηλεκτρολυτών είναι η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, για να ελαχιστοποιηθεί το ρεύμα διαρροής μακριά από την άνοδο, και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Οι υψηλές θερμοκρασίες επιτρέπουν την αποδεκτή κινητική

μεταφοράς του ιόντος O_2^- . Μέχρι στιγμής , το κατώτερο όριο για θερμοκρασία λειτουργίας είναι γύρω στους 600 ° C , κάτω από το οποίο η αντίσταση για μεταφορά ιόντων είναι πολύ υψηλή .Η έρευνα για την επίτευξη θερμοκρασίας λειτουργίας 500 ° C θα οδηγήσει σε σημαντική αύξηση σε διαθέσιμα υλικά για χρήση στις SOFC .

Το σημαντικό στοιχείο στο σχεδιασμό του ηλεκτρολύτη είναι το πάχος του. Επαρκές πάχος είναι αναγκαίο για την πρόληψη ρεύματος διαρροής. Ωστόσο, το πάχος ηλεκτρολύτη υπαγορεύει την απόσταση που τα ιόντα O_2^- θα πρέπει να ταξιδέψουν. Αυτό σε συνδυασμό με την εγγενή αντίσταση του ηλεκτρολύτη οδηγεί σε αντίσταση μεταφοράς ιόντων. Η μικροδομή των κόκκων ηλεκτρολύτη διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην αντίσταση, με κάποια μοντέλα να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση από κάποια άλλα. Είναι σαν ένας κυλινδρικού κόκκος να μπορεί να παρέχει χαμηλότερη αντίσταση καταργώντας τη συνεισφορά του ορίου των κόκκων, ενώ ένα κόκκος με σωληνοειδή δομή μπορεί να ενισχύσει τη θερμική μηχανικές ιδιότητες της κυψέλης.

Ο ηλεκτρολύτης YSZ μπορεί να αντιδράσει με σύγχρονα υλικά καθόδου, ο φερίτης λανθανίου-στροντίου-κοβαλτίου (LSCF). Αυτό μπορεί να προληφθεί με το διαχωρισμό του ηλεκτρολύτη και της καθόδου από ένα λεπτό φιλμ GDC. Το καθοδικό υλικό σε μια SOFC είναι ένα λεπτό πορώδες κεραμικό στρώμα, το οποίο πρέπει να είναι αγωγίμο στα ηλεκτρόνια και κατ'επέκταση αγωγίμο και στα ιόντα . Η κοινή επιλογή υλικών για την κάθοδο είναι λανθανίο-στροντίο-μαγγάνιο (LSM) . Το LSM είναι ένας δημοφιλής υποψήφιος λόγω της μηχανικής του συμβατότητας με το YSZ καθώς και τα δυο υλικά έχουν παρόμοιες ιδιότητες θερμικής διαστολής , ελαχιστοποιώντας τις τάσεις που αναπτύσσονται στην κυψέλη σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα δύο υλικά είναι επίσης χημικά σταθερά. Οι παράγοντες αυτοί έχουν σαν αποτέλεσμα να επεκτείνουν τη διάρκεια ζωής του κυττάρου. Ωστόσο , το LSM έχει χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα κάτω από 800 ° C. Για καθοδικά υλικά με κακή ιοντική αγωγιμότητα (όπως το LSM σε εφαρμογές ενδιάμεσης- χαμηλής θερμοκρασίας) , η ζώνη αντίδρασης περιορίζεται στο "όριο τριπλής φάσης " (TPB). Αυτή η "ζώνη αντίδρασης" είναι όπου η ηλεκτροχημική μετατροπή του οξυγόνου στον αέρα προς O_2^- λαμβάνει χώρα και μπορεί να συμβεί πέραν του TPB και εντός

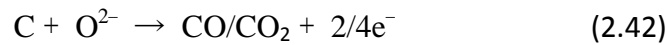
της καθόδου , όπου υπάρχει καλή ιοντική αγωγιμότητα .Το υλικό της ανόδου σε μια SOFC είναι ένα ιδιαίτερα πορώδες κεραμικό ,το οποίο, παρόμοια με την κάθοδο, θα πρέπει να είναι αγωγίμο στα ηλεκτρόνια .Ωστόσο , είναι επίσης αναγκαίο για την άνοδο να είναι αγωγίμο και στα ιόντα. Η κοινή διάταξη είναι ένα «κεραμομέταλλο» (μια σύνθεση από ένα κεραμικό και ένα μέταλλο) αποτελούμενο από το κεραμικό υλικό του ηλεκτρολύτη και Νί. Το YSZ είναι ένας δημοφιλής υποψήφιος για το κεραμικού συστατικού επειδή η ανάπτυξη των κόκκων του μετάλλου (Ni) επιβραδύνεται από YSZ .

Στην άνοδο συμβαίνει οξείδωση, η οποία οδηγεί σε παραγωγή ηλεκτρονίων, με την απώλεια ηλεκτρονίων από το ιόν οξυγόνου , καθώς και παραγωγή θερμότητας από την παραγωγή CO₂. Ως εκ τούτου, η άνοδος μπορεί να απαιτήσει ψύξη σε ορισμένες περιπτώσεις. Αυτή η ψύξη μπορεί να ικανοποιηθεί in situ , όπου χρησιμοποιείται άνθρακας ή άλλο ανθρακούχο υλικό ως πηγή καυσίμου μέσω της διαδικασίας αεριοποίησης .Η αεριοποίηση του άνθρακα είτε με H₂O ή CO₂ είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και , έτσι μπορεί να ψύξει την άνοδο παρέχοντάς της πιο κρύο αέριο .Η ίδια η άνοδος δηλαδή λειτουργεί ως καταλύτης για την αναμόρφωση του ατμό .

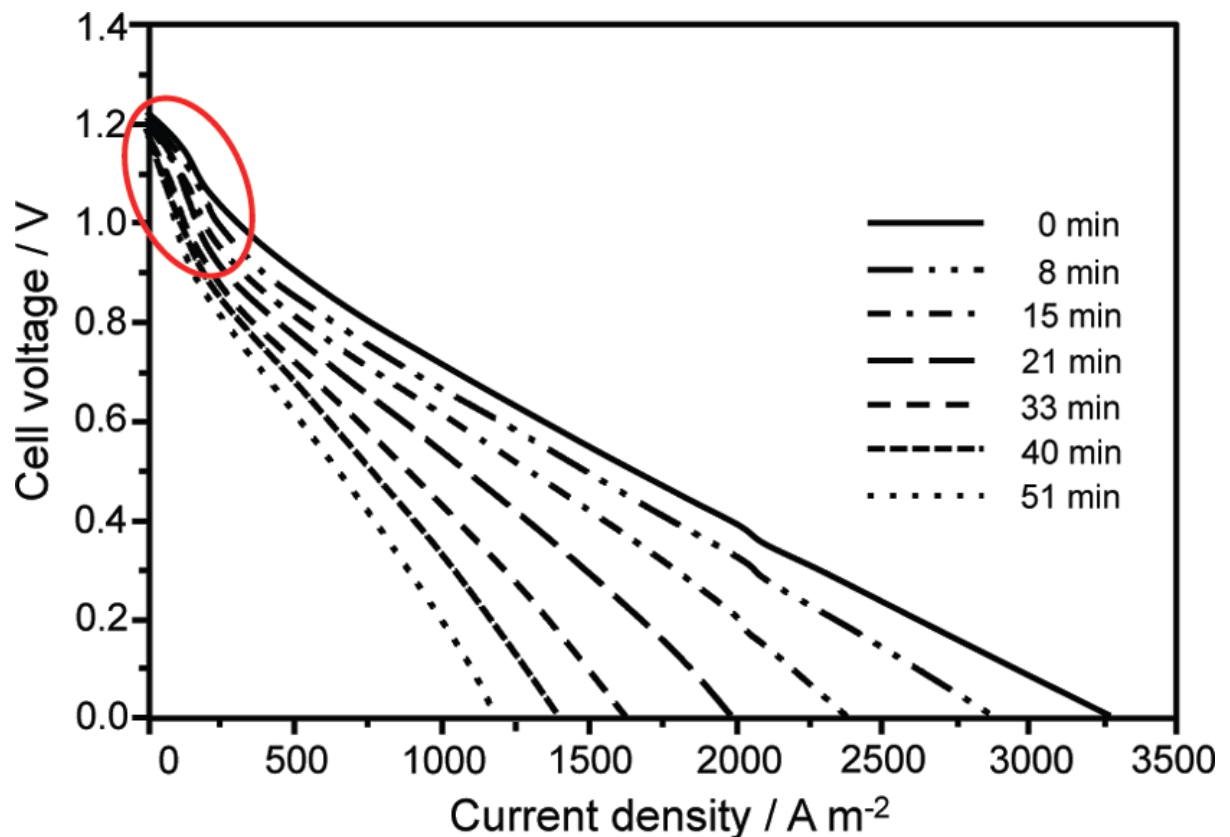
2.9.4.2. Κυψέλες καυσίμου εναποτιθέμενου τύπου στερεού ηλεκτρολύτη με άμεση χρήση άνθρακα (RDCFC).

Το RDCFC είναι ένα μοναδικό DCFC στο ότι απαιτεί την παροχή ενός αέριου υδρογονάνθρακα (συνήθως ελαφρών υδρογονανθράκων) στην άνοδο ως καύσιμο . Ως εκ τούτου , η εφαρμογή των καυσίμων με βάση τον άνθρακα στο συγκεκριμένο τύπο κυψελών είναι ελάχιστη. Είναι πιθανό ότι ελαφριά αέρια από άνθρακα και πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε αυτή τη κυψέλη. Θα πρέπει όμως να είναι απαλλαγμένα από πίσσα , η οποία είναι επιζήμια για την μακροζωία της κυψέλης , και ορισμένων βασικών συστατικών της , όπως είναι η άνοδος. Ο άνθρακας τροφοδοτείται μέσω θερμικής αποσύνθεσης του αέριου καυσίμου επάνω στην πορώδη επιφάνεια της ανόδου. Αρχικά, ο εναποθέσας άνθρακας οξειδώνεται ηλεκτροχημικά από ιόντα οξυγόνου στην τριεπιφάνεια ανόδου / ηλεκτρολύτη (three phase boundary-TPB). Μόλις το CO και το CO₂ σχηματίζονται , η κινητική των

αντιδράσεων 12 και 2 κυριαρχούν και γίνονται το επίκεντρο της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου [40].



Ο Li και οι συνεργάτες του [41] ανέλυσαν την απόδοση ενός button cell χρησιμοποιώντας εναπόθεση CH_4 . Τα αποτελέσματα από τους συγγραφείς παρουσιάζουν σημαντική πόλωση ενεργοποίησης σε υψηλές τάσεις (πάνω από 1 V). Αυτά τα αποτελέσματα υποστηρίζουν τον παραπάνω μηχανισμό επειδή η υπέρταση ενεργοποίησης συνδέεται με την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα.

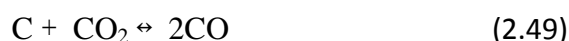
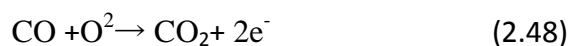
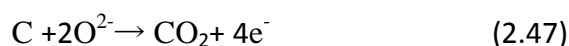


Σχήμα 2.22 : Διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος δυναμικού σε διάφορα χρονικά διαστήματα

2.9.4.3. Κυψέλες SOFC άμεσης χρήσης άνθρακα φυσικής επαφής

Σε αυτού του είδους τις κυψέλες το καύσιμο είναι σε φυσική επαφή με την άνοδο. Σε πειραματικά συστήματα, αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με την τοποθέτηση του καυσίμου άνθρακα στην κυψέλη, συχνά με ένα λεπτό, πορώδες έλασμα ή μεταξύ της ανόδου και του ηλεκτρολύτη. Σε άλλες περιπτώσεις, το καύσιμο στεγάζεται σε ένα σωληνοειδές SOFC, όπου εφάπτεται με την εσωτερική επιφάνεια της ανόδου του σωλήνα. Υπάρχει αυξανόμενη αβεβαιότητα για το αν ή όχι η φυσική επαφή είναι ευεργετική, λόγω της αλλαγής στον τρόπο σκέψης πάνω στους θεμελιώδη και τους ελεγκτικούς μηχανισμούς της αντίδρασης. Το αν η άμεση οξείδωση του άνθρακα συμβαίνει στην άνοδο ή όχι αμφισβητείται. Αυτό που έχει συμφωνηθεί πρόσφατα, εν τούτοις από τους περισσότερους ερευνητές είναι ότι, αν συμβαίνει, δεν είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός για την κατανάλωση του άνθρακα [42].

Οι μηχανισμοί αντίδρασης που προτείνονται από τους συγγραφείς , παρουσιάζονται ως ειδικοί για την περίπτωση και εξαρτώνται όχι μόνο από τη φυσική διάταξη των κυψελών, αλλά επίσης και από την ατμόσφαιρα στην οποία ο καύσιμος άνθρακας καταναλώνεται. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται η σύγκριση μεταξύ των μηχανισμών αντίδρασης των ατμοσφαιρών CO/CO₂ και αδρανών. Βέβαια ποιες αντιδράσεις συμβαίνουν στην παρουσία επαρκών εναπομεινάντων ενεργών αερίων (CO/CO₂) ή ανακυκλωμένων αέριων ανόδου είναι ένα καυτό θέμα. Θεωρείται από μερικούς ότι η άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση άνθρακα σε στερεά ανθρακούχα καύσιμα, είναι δυνατή, όπως δείχνει και η εξίσωση 2.46 [43] όπου ο άνθρακα είναι σε στενή επαφή με την άνοδο. Είναι σε μεγάλο βαθμό αποδεκτό, ωστόσο, ότι, όπως και με τις RDCFC κυψέλες, ανεξάρτητα από το αν ή όχι αντίδραση 2.47 λαμβάνει χώρα, οι αντιδράσεις 2.48 και 2.49 είναι αυτές που κυριαρχούν.



Μερικοί συγγραφείς πιστεύουν ότι η αντίδραση 2.49 μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην τριεπιφάνεια ανόδου / ηλεκτρολύτη, και για στερεά ανθρακούχα καύσιμα, αυτό είναι ένας ανέφικτος μηχανισμός, ανεξάρτητα από την στενή επαφή του καυσίμου με τον ηλεκτρολύτη. Ο Li και οι συνεργάτες του υποστηρίζουν επίσης ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα στην άνοδο δεν συμβαίνει, και ως εκ τούτου, οι μηχανισμοί της ανοδικής αντίδρασης είναι οι ίδιοι με εκείνους για τις SOFC κυψέλες άμεσης χρήσης άνθρακα αποκολλημένου τύπου. Αν αυτή η δήλωση είναι σωστή, τότε υπάρχουν συνδεδεμένες επιπτώσεις για το σχεδιασμό της κυψέλης, κατά το ότι βελτίωση των επαφών μεταξύ του καυσίμου και της ανόδου δεν θα ενισχύσουν την απόδοση των κυψελών. Έχει επίσης προταθεί ότι προηγούμενες έρευνες, σε υβριδικές κυψέλες SOFC υγρού ηλεκτρολύτη, επικεντρώθηκαν στην προσπάθεια να αυξήσουν την επαφή μεταξύ του άνθρακα και του ηλεκτρολύτη με βάση την πεποίθηση ότι η αντίδραση 2.49 είναι ο μηχανισμός της αντίδρασης [44].

Ωστόσο, οι τάσεις των μετέπειτα αποτελεσμάτων από τον Li και τους συνεργάτες του (συνοψίζονται στους Πίνακες 2.4 και 2.5) δεν αποδεικνύουν ότι οι ίδιοι ακριβώς μηχανισμοί της αντίδρασης λαμβάνουν χώρα όπως εκείνες στις SOFC κυψέλες άμεσης χρήσης άνθρακα αποκολλημένου τύπου, σε αντίθεση με την ερμηνεία των συγγραφέων. Οι τάσεις στον Πίνακα 2.4 φαίνεται να είναι ανεξάρτητες της υπόθεσης (για μια δεδομένη ατμόσφαιρα), σε αντίθεση με εκείνες που παρατηρήθηκαν για τις κυψέλες αποκολλημένου τύπου (Πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.4. Σύνοψη των χαρακτηριστικών απόδοσης της κυψέλης φυσικής επαφής τύπου

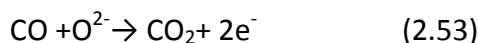
SOFC37	
Ar (case I)	Ar (case II)
παροχή Ar ↑	παροχή Ar ↑
Απόδοση κυψέλης ↓	Απόδοση κυψέλης ↓
CO ₂ (case I)	CO ₂ (case II)
παροχή CO ₂ ↑	παροχή CO ₂ ↑
Απόδοση κυψέλης ↑	Απόδοση κυψέλης ↑

Πίνακας 2.5. Σύνοψη των χαρακτηριστικών απόδοσης της SOFC37 κυψέλης αποκολλημένου τύπου

Ar (case I)	Ar (case II)
παροχή Ar ↑	παροχή Ar ↑
Απόδοση κυψέλης ↓	Απόδοση κυψέλης ↑
CO ₂ (case I)	CO ₂ (case II)
παροχή CO ₂ ↑	παροχή CO ₂ ↑
Απόδοση κυψέλης ↓	Απόδοση κυψέλης ↓

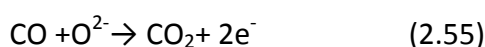
Οι καμπύλες πόλωσης παρήχθησαν μετά την περίπτωση 1 που , η κυψέλη συνδέεται σε ένα ανοιχτό κύκλωμα για 30 λεπτά , και την υπόθεση 2, όπου η κυψέλη εκκενώνεται στα 0,5 V για 5 λεπτά. Το παρακάτω σχήμα δείχνει πώς το CO ενεργεί ως καύσιμο στην φυσικής επαφής SOFC κυψέλη άμεσης χρήσης άνθρακα , όπου οι αντιδράσεις 12 και 2 είναι κυρίαρχες. Τα διακεκομμένα βέλη δείχνουν δύο επιλογές για τα προϊόντα των CO₂ και CO : να συμμετέχουν περαιτέρω αντιδράσεις ή να ξεφύγουν από την άνοδο ως αέρια προϊόντα .

Ο Li και οι συνεργάτες του διεξήγαγαν δοκιμές σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης ,όπου τα σωματίδια άνθρακα ρευστοποιήθηκαν , επιτρέποντας την επαφή με την άνοδο . Τα πειράματα διεξήχθησαν σε ένα σχετικά αδρανές περιβάλλον ηλίου. Ωστόσο, η ακριβής φύση του περιβάλλοντος ρευστοποίησης ήταν άγνωστη, λόγω των αναφερόμενων προβλημάτων διαρροής. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, δεν υπήρχε άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του άνθρακα. Οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν είναι οι παρακάτω.



2.9.4.4. SOFC κυψέλες άμεσης χρήσης άνθρακα αποκολλημένου τύπου.

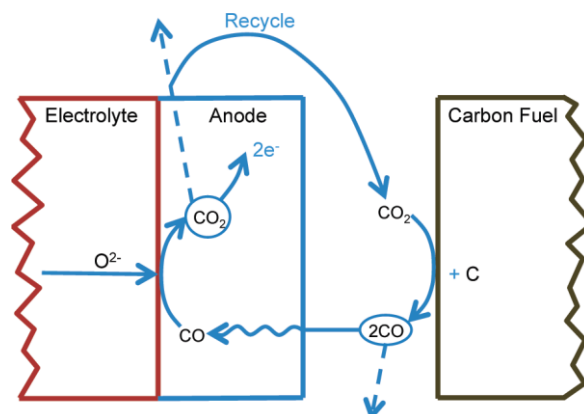
Οι SOFC κυψέλες άμεσης χρήσης άνθρακα αποκολλημένου τύπου συνεπάγονται το ότι το καύσιμο αφαιρείται φυσικά από την άνοδο. Το σύστημα αυτό προσφέρει τη μεγαλύτερη ευελιξία στο σχεδιασμό των κυψελών, και υπάρχουν πολλές παραλλαγές, με κυρίαρχη την οδηγούμενη μέσω αεριοποίησης SOFC. Όπως και με την SOFC φυσικής επαφής, έχει διεξαχθεί έρευνα στην επίδραση της ατμόσφαιρας της ανόδου στους μηχανισμούς της αντίδρασης για να συμβάλει στην αποσαφήνιση της διαδικασίας. Οι Tang και Liu ανέφεραν ότι καταλύοντας την αντίδραση Boudouard παρουσία επαρκών υπολειμματικών δραστικών αερίων (CO / CO₂) βελτίωσαν σημαντικά την απόδοση της κυψέλης. Κατέληξαν επίσης στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του CO από CO₂ μέσω της αντίδρασης Boudouard ήταν ένα καίριο βήμα στη λειτουργία της κυψέλης. Οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν τα ευρήματά τους να στηρίξουν τον μηχανισμό που πρότειναν οι Nakagawa και Ishida, [45] η οποία ενσωματώνεται το ακόλουθο μηχανισμό διπλής αντίδρασης για την οξείδωση του άνθρακα στη κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη:



Η εξίσωση 2.56 λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια της ανόδου. Η διεπιφανειακή αντίσταση στην πόλωση και την ενεργοποίηση διέπει την κινητική αυτής της αντίδρασης. Η εξίσωση 2.55 συμβαίνει στην καρβονυλική πηγή καυσίμου, με την αντίσταση στην συγκέντρωση να διέπει την κινητική της αντίδρασης. Επειδή και οι δύο αντιδράσεις αλληλοεξαρτώνται για τα αντιδρώντα, η κινητική και των δύο αντιδράσεων είναι κρίσιμη για το συνολικό ποσοστό της αντίδρασης. Η απόδοση της κυψέλης θα επηρεαστεί σε μεγάλο βαθμό, εάν μία από τις αντιδράσεις είναι καθυστερημένη. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαία η κατάλυση και των δύο αντιδράσεων.

Το Σχήμα 2.23 δείχνει την οξείδωση του καυσίμου σε μία αποκολλημένου τύπου SOFC κυψέλη άμεσης χρήσης άνθρακα και πώς το CO λειτουργεί ως καύσιμο στο κύτταρο εκεί που οι αντιδράσεις 2.55 και 2.56 είναι κυρίαρχες. Υπάρχει μια επιλογή για να ανακυκλώνεται ένα μέρος του ανοδικού αερίου πίσω προς την

αποκολλημένου τύπου SOFC κυψέλη. Σημειώστε , ωστόσο, ότι αυτό δεν είναι απαραίτητα μια καθαρή ροή CO₂ και είναι πιθανό να περιέχει ποικίλες συγκεντρώσεις από μη μετασηματισμένο CO. Αυτή η σχετική συγκέντρωση εξαρτάται από παράγοντες, όπως ο χρόνος παραμονής του ανοδικού αερίου στο θάλαμο ανόδου , η θερμοκρασία , και η δραστηριότητα του καρβονυλικού καυσίμου.



Σχήμα 2.23: Οξειδωση του καυσίμου σε μία αποκολλημένου τύπου SOFC κυψέλη άμεσης χρήσης άνθρακα.

Ελλείψει επαρκών υπολειμματικών ενεργών αερίων (CO/CO₂) ,αέρια προϊόντα δεν είναι παρόντα σε μια σημαντική συγκέντρωση στο διαμέρισμα ανόδου . Αυτή είναι η περίπτωση όταν ο ανοδικός θάλαμος γεμίζει με αδρανές αέριο και το ανοδικό αέριο δεν ανακυκλώνεται πίσω προς την άνοδο . Οι ρυθμίσεις αυτές είναι για το όφελος της κατανόησης των μηχανισμών αντίδρασης και δεν είναι εφικτή σε βιομηχανικής κλίμακας πρακτική. Υπό αυτές τις συνθήκες, ο Li και οι συνεργάτες του πρότειναν τον ακόλουθο μηχανισμό:



Ο παραπάνω μηχανισμός αντίδρασης , που υποστηρίζεται από Gur και Huggins , συνδέεται με πολύ φτωχή κινητική , επειδή τα αντιδρώντα αέρια δεν είναι παρόντα σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο , ο μηχανισμός αυτός δεν απαιτεί την οικεία επαφή μεταξύ του άνθρακα και της ανόδου και , ως εκ τούτου , εμφανίζεται στους αποκολλημένου τύπου αντιδραστήρες. Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος με αυτόν που προτείνεται από τον Li και τους συνεργάτες του όπου το εν λόγω O²⁻

αντιδρά με τον εαυτό του για να σχηματίσει O_2 στην άνοδο όταν η συγκέντρωση των άλλων ενεργών αερίων είναι χαμηλή. Ωστόσο, είναι απίθανο ο μηχανισμός που πρότειναν οι Gurkai Huggins να είναι πλήρης επειδή είναι ευρέως αποδεκτό ότι τώρα το CO μπορεί να οξειδώνεται ηλεκτροχημικά προς CO_2 .

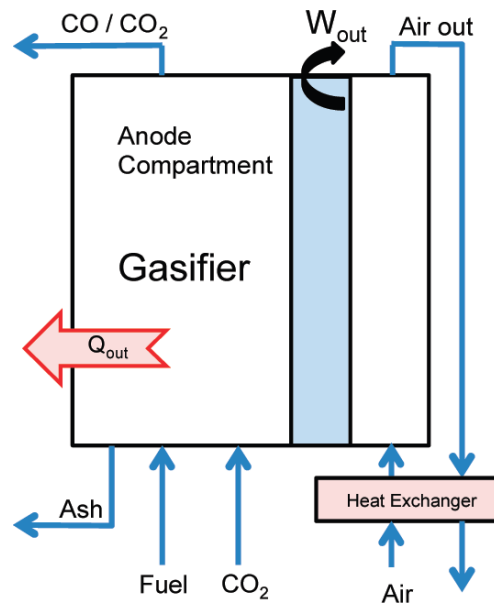
Ο Li και οι συνεργάτες του διερεύνησαν την επίδραση της αλλαγής του ρυθμού ροής τόσο ενός αδρανούς αερίου σε Ar όσο και ενός αντιδραστικού αέριο σε CO_2 μέσω του δείγματος καυσίμου και της ανόδου. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5 που παρουσιάστηκε παραπάνω. Ενδιαφέρουσα είναι η σχέση μεταξύ της απόδοσης της κυψέλης και του ρυθμός της παροχής και της απομάκρυνσης του CO_2 από το δείγμα καυσίμου και η χρήση αυτής για να δικαιολογήσει τους προτεινόμενους μηχανισμούς αντίδρασης. Η ρύθμιση των ρυθμών ροής επηρέασε τη συγκέντρωση του CO_2 μέσα και γύρω από το καύσιμο, η οποία έχει επιπτώσεις στην αντίδραση Boudouard. Το γεγονός ότι υπάρχει ένας διακόπτης στην απόδοση μεταξύ των υψηλών και των χαμηλών ρυθμών ροής του Ar καθιστά δύσκολο να εντοπιστεί ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης. Οι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι, λόγω των ποικίλων αποτελεσμάτων μεταξύ των περιπτώσεων για πλούσιο σε Ar ανοδικό αέριο για πλούσιο σε CO_2 ανοδικό αέριο, οι κύριοι μηχανισμοί αντίδρασης διαφέρουν ανάλογα με την υποβαλλόμενη ατμόσφαιρα του καυσίμου και την άνοδο. Όμως αυτό δεν είναι απαραίτητως η περίπτωση. Επειδή τα χαμηλά ποσοστά ροής CO_2 και για τις δύο περιπτώσεις είχαν ως αποτέλεσμα τη μέγιστη απόδοση των κυττάρων, είναι δύσκολο να θεωρηθεί η αντίδραση Boudouard ως ο κυρίαρχος μηχανισμός αντίδρασης ή τουλάχιστον το περιοριστικό αντιδρών. Μια πιθανότητα είναι ότι η ροή του CO_2 αραιώνει το CO γύρω από την άνοδο το οποίο είναι αναγκαίο για την ηλεκτροχημική αντίδραση, περισσότερο από ότι η ροή του CO_2 ενισχύει την δημιουργία του CO. Πρέπει λοιπόν να υπάρχει ένας ιδανικός ρυθμός ροής και ανακύκλωσης του CO_2 στο θάλαμο αεριοποίησης, ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοσης της κυψέλης και η χρήσης του καυσίμου.

2.9.4.5. Κυψέλες στερεού ηλεκτρολύτη(SOFC) με τροφοδοσία προϊόντων αεριοποίησης.

Ενώ είναι ευρέως αποδεκτό ότι η αεριοποίηση του καρβονυλικού καυσίμου είναι ένας απαραίτητος μηχανισμός για τη λειτουργία της αποκολλημένου τύπου SOFC , η SOFC οδηγούμενη με αεριοποίηση ονομάστηκε έτσι, επειδή συχνά περιλαμβάνει ένα εξωτερικό αεριοποιητή . Υπάρχουν δύο κατηγορίες αυτών των κυψελών καυσίμου : (1) ενός σταδίου με άμεση προσέγγιση (χωρίς περιορισμούς , επί τόπου αεριοποίηση) και (2) πολλών - σταδίων έμμεση προσέγγιση (περιορισμένη , ξεχωριστή αεριοποίηση) με (α) έμμεση αεριοποίηση (IDG) ή (β) αυτόθερμη αεριοποίηση (ATG) .

Ο Lee και οι συνεργάτες του διερεύνησαν επίσης την επίδραση των διαφόρων καυσίμων και διαφορετικές αερίων αεριοποίησης (H₂O και CO₂) για τις θερμικές αποδόσεις των ATG και των IDG συστημάτων . Συμπέραναν (για τις προσομοιώσεις τους) ότι το αποτέλεσμα διέφερε λιγότερο από 1 % , παρά τις αλλαγές στην σύνθεση του αερίου . Το μοντέλο τους όμως , παραμέλησε ορισμένες εγγενείς αναστρεψιμότητες των κυψελών καυσίμου που συμβάλλουν στις αντιστάσεις της κυψέλης , καθώς και στη συγκέντρωση και στις θερμοχημικές κινητήριες δυνάμεις .Οι συγγραφείς σημειώνουν ότι η ροή αερίου προς τον αεριοποιητή δίδει επίσης ορισμένα λειτουργικά οφέλη . Το στερεό καύσιμο μπορεί να παραδοθεί στη ροή του αεριοποιητή μέσω της τροφοδοσίας των CO₂/H₂O/O₂ .Η πρόσμιξη μέσω ρευστοποίηση της καρβονυλικής ύλης από το αέριο τροφοδοσίας , επίσης, βελτιώνει την ανάμιξη , καθώς και την ενίσχυση του διαχωρισμού ή την αφαίρεση της τέφρας .

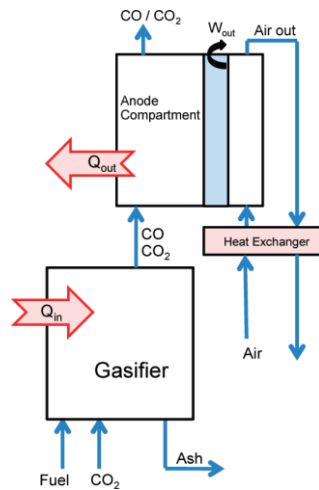
Στην περίπτωση της αεριοποίησης ενός σταδίου , η αεριοποίηση εμφανίζεται στον ίδιο θάλαμο ωμε την άνοδο . Ένα παράδειγμα ενός συστήματος με αεριοποίηση ενός σταδίου δίνεται στο ακόλουθο σχήμα , η οποία περιορίζεται μόνο από τον πρόσθετο εναλλάκτη θερμότητας (μια μη - ουσιαστική διαδικασία , χρησιμοποιείται μόνο για την προθέρμανση του εισερχόμενου αέρα ,ελαχιστοποιώντας την απώλεια θερμότητας από το σύστημα) .



Σχήμα 2.24 : Σύστημα αεριοποίησης ενός σταδίου

Αυτή η διάταξη αεριοποίησης ενός σταδίου περιορίζεται από διάφορους περιορισμούς σχεδιασμού. Αρχικά, η τέφρα που παράγεται στον ίδιο θάλαμο με την κυψέλη καυσίμου ενδέχεται να μην είναι εύκολο να απομακρυνθεί, και ένα ποσοστό της αναμφίβολα θα αλληλεπιδράσει με την άνοδο. Επίσης, ο ανεξάρτητος έλεγχος των εξώθερμων (ηλεκτροχημική οξείδωση του CO) και των ενδόθερμων (αεριοποίηση) αντιδράσεων είναι αδύνατος με την αεριοποίηση in situ. Αυτό καθιστά τον έλεγχο της θερμοκρασίας της κυψέλης δύσκολη. Η ρύθμιση αυτή μπορεί να είναι κατάλληλη εργαστηριακές διερευνητικές εργασίες, αλλά δεν είναι ιδανική για βιομηχανική εφαρμογή.

Για την έμμεση αεριοποίηση (IDG), το βήμα αεριοποίησης πραγματοποιείται σε μία μονάδα ξεχωριστή από η κυψέλη καυσίμου. Η μονάδα αεριοποίησης βρίσκεται απέναντι από την κυψέλη καυσίμου και τροφοδοτεί το αερίου σύνθεσης στο διαμέρισμα ανόδου. Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί με τα κυρίαρχα είδη που παρέχονται από το διαδικασίας αεριοποίησης (CO, όταν η αεριοποίηση τροφοδοτείται με CO₂ και H₂ αν η αεριοποίηση τροφοδοτείται με H₂O). Ένα παράδειγμα μιας ρύθμισης IDG εικονίζεται παρακάτω.



Σχήμα 2.25 : Σύστημα αεριοποίησης δυο σταδίων (IDG)

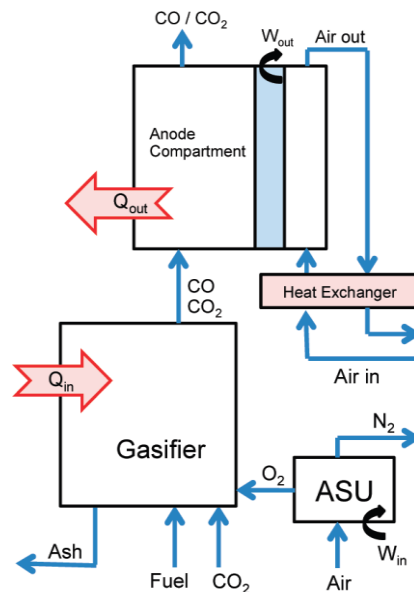
Ο αεριοποιητής απαιτεί την εισαγωγή θερμότητας για να διατηρηθεί η ενδόθερμη αντίδραση αεριοποίησης. Υπάρχουν αρκετές πιθανές πηγές θερμότητας : (1) η προσθήκη οξυγόνου εντός του αεριοποιητή (όπως στο σύστημα ATG) , (2) την ανακύκλωση των καυσαερίων πίσω στον αεριοποιητή (σε σύστημα αεριοποίησης με τροφοδοσία CO_2) , (3) ανταλλαγή θερμότητας καυσαερίων με ατμό(σε σύστημα αεριοποίησης με τροφοδοσία H_2O) , και (4) καύση αερίου σύνθεσης (ένα παράπλευρο ρεύμα) και τη μεταφορά θερμότητας μέσω πηνίων θερμότητας ή σωλήνων εντός του αεριοποιητή ή αντίθετα στο ρεύμα του αερίου σύνθεσης από πυρόλυση.

Σκέψεις για τη θερμοκρασία λειτουργίας του αεριοποιητή περιλαμβάνουν την ενίσχυση του ρυθμού αντίδρασης αεριοποίησης με μια αυξημένη θερμοκρασία ή με καταλυτικά μέσα, καθώς και η επίπτωση της μείωσης της θερμοκρασία λειτουργίας SOFC . Εκτιμήσεις για τη θερμοκρασία λειτουργίας της SOFC περιλαμβάνουν ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη με μία αύξηση της θερμοκρασίας και εξάρτηση από τη θερμοκρασία της αντιδράσεως Boudouard. Υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι ιδανικές για την κινητική της αντίδρασης , ωστόσο , οι χαμηλές θερμοκρασίες είναι επιθυμητές για την επιλογή του υλικού .Σε αντίθεση με τα συστήματα αεριοποίησης ενός σταδίου , η έμμεση προσέγγιση επιτρέπει τη δυνατότητα καθαρισμού θερμού αερίου μετά την αεριοποίηση ,πριν φθάσει στον ανοδικό διαμέρισμα . Τα συστήματα αεριοποίησης ενός στάδιο πρέπει να έχουν ανοδικά εμπόδια ή τις ανόδους τους ανθεκτικές στο

θείο, αν οι περιεκτικότητες σε θείο είναι πολύ υψηλές . Επίσης η στάχτη απομακρύνεται σε ένα αρχικό στάδιο και στη συνέχεια αφαιρείται φυσικά από την κυψέλη.

Τα συστήματα ATG έχουν παρόμοια ρύθμιση με τα συστήματα IDG , αλλά με την προσθήκη μιας μονάδας διαχωρισμού του αέρα (ASU) και την εισαγωγή ενός άλλου αντιδραστικού είδους, του οξυγόνου, εντός του βήματος αεριοποίησης . Το οξυγόνο εισέρχεται στο καύσιμο για να δημιουργήσει θερμότητα, που είναι απαραίτητη για την ενδόθερμη αντίδραση αεριοποίηση, μέσω μία εξώθερμης αντίδρασης στη μερική καύση του άνθρακα. Ο άνθρακας που εκτίθεται σε O_2 είναι ως επί το πλείστον οξειδώνεται μόνο μερικώς σε CO , λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του O_2 στην ατμόσφαιρα αεριοποίησης.

Ένα παράδειγμα μιας ρύθμισης ATG απεικονίζεται στο σχήμα που ακολουθεί. Μια μονάδα ASU συχνά χρησιμοποιείται για να αποφευχθεί η αραιώση της αεριοποίησης και του ανοδικού αερίου από το άζωτο, καθώς και να μειώσει την επιπλέον θερμότητα που απαιτείται για να θερμάνει ο τροφοδοτούμενος αέρας .



Σχήμα 2.26 : Σύστημα αεριοποίησης ATG

2.10. Απόδοση της κυψέλης. Η επίδραση της σύνθεσης του άνθρακα

Κάθε δείγμα άνθρακα έχει τη δική του μοναδική σύνθεση του, που αντιπροσωπεύεται με απόλυτη ανάλυση (άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο, οξυγόνο, και τέφρα) και ανάλυση τέφρας (σύνθεση εκφραζόμενη ως οξείδια πυριτίου, αργιλίου, ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, σιδήρου, τιτανίου, και θείου, μεταξύ άλλων). Τα αποτελέσματα των δύο αναλύσεων μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση του άνθρακα. Σ αυτή την ενότητα θα συνοψίσουμε την τρέχουσα κατανόησή μας για το πώς μερικές από τις αναλύσεις αυτές, ιδίως τα οξείδια του θείου και τα μεταλλικά οξείδια στη στάχτη, επηρεάζουν την απόδοση τόσο MCFC όσο και των SOFCs. Από αυτό, μια προσπάθεια να προβλεφτεί η απόδοση του Victorian καφέ ανθράκων μέσα σε αυτούς τους τύπους DCFC μπορεί να γίνει.

2.10.1. Ο ρόλος των μετάλλων στον άνθρακα.

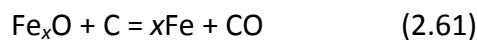
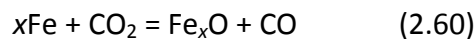
Κάθε στοιχείο που συνυπάρχει μες στον άνθρακα έχει αντίκτυπο στην απόδοση και τη λειτουργία των DCFC. Μερικοί στοιχεία παίζουν ανασταλτικό ρόλο, ενώ άλλοι εμφανίζουν καταλυτικές επιδράσεις. Το σε ποια κατηγορία τα είδη αυτά εμπίπτουν τόσο για τις MCFC όσο και για τις SOFC κυψέλες είναι σχετικά εύκολο να απαντηθεί. Ωστόσο, οι μηχανισμοί με τους οποίους εκτελούν τα καταλυτικά ή ανασταλτικά τους αποτελέσματα μπορεί να διαφέρουν και είναι σε μεγάλο βαθμό άγνωστοι σε εμάς. Λίγα είναι γνωστά για τις επιδράσεις των ειδών σε συστήματα τετηγμένων ανθρακικών αλάτων από ό, τι για τα συστήματα στερεών οξειδίων. Ωστόσο, τα είδη μπορούν να τοποθετούνται σε δυο δοκιμαστικές κατηγορίες, ανασταλτικές και καταλυτικές, σε μεγάλο βαθμό χάρη στο έργο του Li και των συνεργατών του [46]. Οι συγγραφείς μελέτησαν την επίδραση των μεταλλικών οξειδίων σε τέφρα άνθρακα στην ηλεκτροχημική απόδοση των MCFC κυψελών. Σε αυτά περιλαμβάνεται ένα σταθερό ποσό (8 %) των οξειδίων του ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου, αλουμίνιου και πυριτίου σε εμποτισμένα σε ενεργό άνθρακα (AC). Τα αποτελέσματά τους συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.6: Επίδραση των μεταλλικών οξειδίων σε τέφρα άνθρακα στην ηλεκτροχημική απόδοση των MCFC κυψελών.

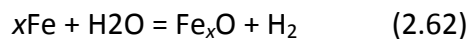
Fuel	OCV (V)	current density (mA cm ⁻² at -0.9V)	P _{max} (mW cm ⁻²)
AC (pure)	-1.21	16	46.3
AC(8% MgO)	-1.22	22	51.8
AC(8% CaO)	-1.22	18	50.9
AC(8% Fe ₂ O ₃)	-1.20	17	47.3
AC(8% Al ₂ O ₃)	-1.19	15	43.3
AC(8% SiO ₂)	-1.18	14	40.8

Από τον Πίνακα 2.6 , φαίνεται ότι, για τις MCFC τα MgO , CaO και Fe₂O₃ δρουν ως καταλύτες για την ηλεκτροχημική διαδικασία , ενώ τα Al₂O₃ και SiO₂ δρουν ως αναστολείς . Ωστόσο , συστηματικές μελέτες σχετικά με την επίδραση αυτών των ειδών σε ποικίλες συγκεντρώσεις απαιτούνται πριν να μπορούν να είναι κατηγοριοποιηθούν με ακρίβεια είτε ως ανασταλτικά ή καταλύτες καθώς και την έκταση των ανασταλτικών ή καταλυτικών ιδιοτήτων τους .Περισσότερα είναι γνωστά για την επίδραση των ειδών στις SOFC επειδή η απόδοση αυτού του είδους κυψελών εξαρτάται άμεσα από την απόδοση της διαδικασίας αεριοποίησης . Ο μηχανισμός που προτείνεται από τον Furimsky και τους συνεργάτες του [47] για την καταλυόμενη αεριοποίηση του άνθρακα δίνεται ως ακολούθως.

Κατά την παρουσία CO₂:



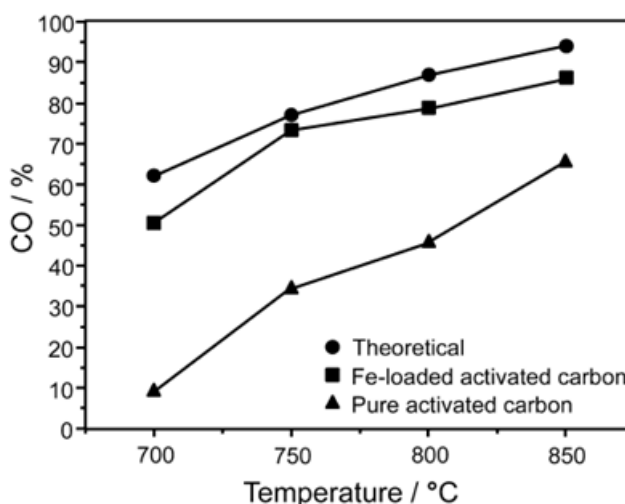
Κατά την παρουσία ατμού:



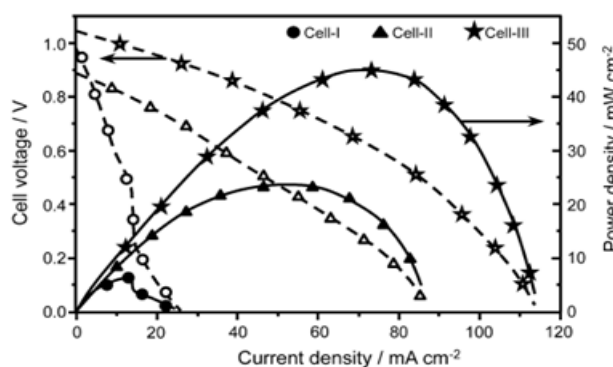
Η επίδραση της κατάλυσης της αντίδρασης Boudouard στις SOFC έχει ερευνηθεί από τον Tang και τον Liu , που χρησιμοποίησαν καθαρό AC και AC εμπλουτισμένο με Fe⁻ ως πηγή καυσίμου τους. Η παρουσία του Fe είναι γνωστό ότι

ενισχύει την παραγωγή CO όπως δείχνει και ο πίνακας 2.8 και το σχήμα 2.27 . Η μέγιστη ισχύς εξόδου της ήδη καταλυμένης με GDC κυψέλης σχεδόν διπλασιάστηκε με την προσθήκη του Fe.

Άλλα είδη ελέγχθηκαν επίσης για τις επιπτώσεις τους στα SOFC συστήματα άμεσης χρήσης άνθρακα. Ο Li και οι συνεργάτες του διερεύνησαν την κατάλυση της αεριοποίησης με τροφοδοσία CO₂ σε ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα , όπου ο πυθμένας της κυψέλης ήταν μη αγώγιμος και διατηρήθηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες (750 και 700–1000 °C, αντίστοιχα). θερμοκρασίες (750 και 700-1000 ° C, αντίστοιχα) .Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα K , Ni , Ca , όλα έδειξαν καταλυτικές επιδράσεις με φθίνουσα σειρά K > Ni > Ca . Τα αποτελέσματά τους συνοψίζονται στον Πίνακα 2.7 . Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι οι μειώσεις της θερμοκρασίας αεριοποίησης του καυσίμου για να επιτευχθεί η ίδια δύναμη πυκνότητας από CB για K, Νί , και Ca ήταν 200 , 150 , και 130 ° C, αντίστοιχα .



Σχήμα 2.27 : Ποσοστό % CO συναρτήσει της θερμοκρασίας και της παρουσίας σιδήρου



Σχήμα 2.28 : Απόδοση κυψέλης για διαφορετικά υλικά ανόδου(κυψέλη 1 καθαρό Ag στην άνοδο, κυψέλη 2 Ag-GDC στην άνοδο, κυψέλη 3 Ag-GDC στην άνοδο με Fe).

Πίνακας 2.7: Καταλυτικές επιδράσεις συγκεκριμένων προσθηκών άνθρακα στην απόδοση της SOFC κυψέλης αποκολλημένου τύπου με τροφοδοσία CO₂.

καύσιμο	Πυκνότητα ισχύος(mW/cm ²)		
	700 °C	750 °C	800 °C
CB-K	95.6	147.7	185.3
CB-Ni		112.3	153.3
CB-Ca	57.7	103.4	149.1

Όπως περιγράφηκε προηγουμένως , είναι απαραίτητο να καταλυθούν και οι δύο αντιδράσεις 2.55 και 2.56 , οι οποίες είναι συζευγμένες και ευρέως αποδεκτές ως οι κυρίαρχες αντιδράσεις για τις περισσότερες διατάξεις SOFC .Ως εκ τούτου , η κατάλυση τόσο της χημικής όσο και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του CO είναι απαραίτητες. Η ηλεκτροχημική οξείδωση του CO λαμβάνει χώρα στην ανοδική τριεπιφάνεια της ανόδου , του ηλεκτρολύτη και του καυσίμου. Για την ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης των SOFC, ωστόσο, λόγω της λειτουργίας των κυψελών με αέριο καύσιμο και την επιθυμία να προστατευτούν τα συστατικά των κυψελών από ακαθαρσίες, η κατάλυση μέσω στοιχείων εντός του άνθρακα είναι περιορισμένη. Περισσότερη δουλειά έχει γίνει για να ενσωματωθούν τα καταλυτικά είδη στις ανόδους και καθόδους τους και ,ως εκ τούτου, είναι ένα ουσιαστικό θέμα επιλογής υλικού. Αυτό είναι σε αντίθεση με το δυναμικό για καταλυτικά είδη που υπάρχουν στο διάλυμα ηλεκτρολύτη στις MCFC .Ένα τέτοιο υλικό ερευνήθηκε από τον Tang και τον Liu.³⁸ Οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν μια άνοδο επικαλυμμένη με καθαρό άργυρο και μια με επικάλυψη δημητριάς ενισχυμένης με γαδολίνια (GDC) - αργύρου(Ag) (55:45 % κ.β. GDC / Ag) , σε μία σωληνοειδή κυψέλη , για να αναλύουν την επίδραση του GDC στην απόδοση της κυψέλης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους δείχνονται στο Σχήμα 2.28 , όπου η παρουσία του GDC έχει ένα μεγάλο θετικό αντίκτυπο στην απόδοση της κυψέλης (I και II). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.8 .

Πίνακας 2.8 : Επίδραση των διαφορετικών υλικών της ανόδου στην απόδοση της κυψέλης

	P_{\max} (mW/cm ²)	Πόλωση αντίστασης (2.3 Ω/cm ²)
κυψέλη 1 καθαρό Ag στην άνοδο	4	38
κυψέλη 2 Ag-GDC στην άνοδο	24	2.3
κυψέλη 3 Ag-GDC στην άνοδο με Fe	45	1

Εξίσου σημαντικές με τα καταλυτικά στοιχεία είναι η παρακολούθηση των αντιδράσεων και η κατανόηση των ρόλων των ειδών που δρουν ανασταλτικά στην απόδοση των κυψελών. Ο Cherepy και οι συνεργάτες του παρατήρησαν την υποβάθμιση της άμεσης απόδοσης των MCFC μέσω της διάβρωσης των σουλφιδίων όταν χρησιμοποιούν cokes με 2,56 % κ.β. θείο . Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι τα ηλεκτρόδια βασισμένα σε Ni παρουσιάζουν πύκνωση των πορωδών ηλεκτροδίων μέσω του σχηματισμού σουλφιδίων του νικελίου , μειώνοντας την επαφή με τα σωματίδια του άνθρακα .Πράγματι, έχει βρεθεί ότι πολλά είδη αντιδρούν επιβλαβώς με το Νί , ένα κοινό πρόσθετο σε συστατικά των κυψελών άμεσης χρήσης άνθρακα (DCFC) .Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν είναι όλες οι προσμίξεις προερχόμενες από το καύσιμο . Μερικές επίσης προέρχονται από μεταλλικά εξαρτήματα της ίδιας της κυψέλης (όπως στην περίπτωση της εξάτμισης του Cr₂O₃).

Βιβλιογραφία

- [1] Κ. Κ. Καλημέρη, Χρήση στερεών ηλεκτρολυτών για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Κοζάνη, 20
- [2] Park S, Craciun R, Vohs JM, Gorte RJ. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell - methane oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* 1999;146:3603-5
- [3] U.S Department of Energy, (2002). *Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)*. EG&G Technical Services, Inc. Science Application International Corporation. DOE/NETL- 2002/1179.
- [4] Demirci UB. Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. *Journal of Power Sources* 2007; 169:239-46.
- [5] Kordesch K, Hacker V, Gsellmann J, Cifrain M, Faleschini G, Enzinger P, et al. Alkaline fuel cells applications. *Journal of Power Sources* 2000;86:162-5.
- [6] Badwal SPS, Foger K, Murray MJ. Fuel cells: clean alternative energy technology of 21st century. Gippsland Basin Symposium, "Energy Economics and environment". AusIMM Publications; 1992. pp. 269-78
- [7] EG&G Services Parsons, Inc. *Fuel cell handbook*. 5th ed. Morgantown, West Virginia: US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, PO Box 880; 2000. 26507-0880, Contract No DEAM26-99FT40575.
- [8] Shibata K. The Tokyo Electric Power Company (TEPCO) fuel cell evaluation program. *Journal of Power Sources* 1992; 37:81-99.
- [9] Miyake Y, Akiyama Y, Hamada A, Itoh Y, Oda K, Sumi S, et al. Status of fuel cells R and D activities at Sanyo. *Journal of Power Sources* 1996; 61:155-60.
- [10] Huijsmans JPP, Kraaij GJ, Makkus RC, Rietveld G, Sitters EF, Reijers HTJ. An analysis of endurance issues for MCFC. *Journal of Power Sources* 2000; 86:117-21.
- [11] Biedenkopf P, Bischoff MM, Wochner T. Corrosion phenomena of alloys and electrode materials in molten carbonate fuel cells. *Materials and Corrosion* 2000;

- 51:287-302.
- [12] Weber A, Ivers-Tiffée E. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. *Journal of Power Sources* 2004; 127:273-83.
- [13] Badwal SPS, Foger K. Materials for solid oxide fuel cells. *Materials Forum* 1997; 21:183-220.
- [14] Badwal SPS, Ciacchi F. Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *Ionics* 2000; 6:1-21.
- [15] Stambouli AB, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2002; 6:433-55.
- [16] Minh NQ. Ceramic fuel-cells. *Journal of the American Ceramic Society* 1993;76:563-
- [17] Williams, K. R.; Koslow, R. An introduction to fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 1966, 113 (6), 139C–140C.
- [18] Kurzweil, P. History | Fuel cells. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Jürgen, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009; pp 579–595.
- [19] Baur, E. Z. *Elektrochem. Angew. Phys. Chem* 1910, 16, 300.
- [20] Elsevier. Direct carbon SOFC/MCFC hybrid developed at St Andrews. *Fuel Cells Bull.* 2008, 2008 (8), 10.
- [21] Cherepy, N.; Krueger, R.; Cooper, J. F. In *Power Sources for the New Millennium*; Jain, M., Ryan, M. A., Surampudi, S., Marsh, R. A. Nagarajan, G., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 2000; The Electrochemical Society Proceedings Series, p 64.
- [22] Gur, T. M.; Huggins, R. A. Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139 (10), L95–L97.
- [23] Cao, D.; Sun, Y.; Wang, G. Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments. *J. Power Sources* 2007, 167 (2), 250–257.

- [24] Desclaux, P.; Nürnberger, S.; Rzepka, M.; Stimming, U. Investigation of direct carbon conversion at the surface of a YSZ electrolyte in a SOFC. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, 36 (16), 10278– 10281.
- [25] Dicks, A. L. The role of carbon in fuel cells. *J. Power Sources* 2006, 156 (2), 128–141.
- [26] Nerine, J.; Cherepy, R. K.; Fiet, K. J.; Jankowski, A. F.; Cooper, J. F. Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* 2005, 152 (1), A80–A87.
- [27] Liebhafsky, H. A.; Cairns, E. J. *Fuel Cells and Fuel Batteries. Guide to Their Research and Development*; John Wiley and Sons: New York, 1968; p 692
- [28] Li, H.; Liu, Q.; Li, Y. A carbon in molten carbonate anode model for a direct carbon fuel cell. *Electrochim. Acta* 2010, 55 (6), 1958–1965
- [29] T. Nunoura, K. Dowaki, C. Fushimi, S. Allen, E. Me´sza´ros, and M. J. Antal, Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, vol. 46, pp 734-44.
- [30] S. Zecevic, E.M. Patton and P. Parhami, Direct Carbon Fuel Cell Workshop, NETL-Pittsburgh, PA, July 30, 2003. <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/03/dcfcw/Zecevic.pdf>.
- [31] J.F. Cooper, ASME Second International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Fuel Cell 2004 KH-3, June 14-16, 2004.
- [32] T.M. Gür and R.A. Huggins, *J. Electro. Chem. Soc.*, 1992, vol. 139(10), L95-97.
- [33] Duskin and T.M. Gür, The Carbon Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, US, November 14, 2005. http://www.fuelcellseminar.com/pdf/Direct_Carbon_Fuel_Cell_Workshop/duskin_alvin.pdf.
- [34] A.C. Lee, S. Li, R.E. Mitchell and T.M. Gür, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, vol. 11(2), B20-B23.
- [35] S. Hasegawa and M. Ihara, *J. Electrochemical Society*, 2008, vol. 155(1), B58-B63.
- [36] I.I. Balachov, L.H. Dubois, M.D. Hornbostel and A.S. Lipilin, The Carbon Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, US, November 14, 2005.

- http://www.fuelcellseminar.com/pdf/Direct_Carbon_Fuel_Cell_Workshop/Balachov_Iouri.pdf.
- [37] K. Pointon, B. Lakeman, J. Irvine, J. Bradley and S. Jain, *J. Power Sources*, 2006, vol. 162(2), pp 750-56.
- [38] Li, S.; Lee, A. C.; Mitchell, R. E.; Gur, T. M. Direct carbon conversion in a helium fluidized bed fuel cell. *Solid State Ionics* 2008, 179 (27–32), 1549–1552.
- [39] Lee, A. C.; Li, S.; Mitchell, R. E.; Gur, T. M. Conversion of solid carbonaceous fuels in a fluidized bed fuel cell. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008, 11 (2), B20–B23.
- [40] Li, C.; Shi, Y.; Cai, N. Performance improvement of direct carbon fuel cell by introducing catalytic gasification process. *J. Power Sources* 2010, 195 (15), 4660–4666.
- [41] Li, C.; Shi, Y.; Cai, N. Effect of contact type between anode and carbonaceous fuels on direct carbon fuel cell reaction characteristics. *J. Power Sources* 2011, 196 (10), 4588–4593.
- [42] Liu, R.; Zhao, C.; Li, J.; Zeng, F.; Wang, S.; Wen, T.; Wen, Z. A novel direct carbon fuel cell by approach of tubular solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* 2010, 195 (2), 480–482.
- [43] Badwal, S. P. S; Giddey, S. The holy grail of carbon combustion—The direct carbon fuel cell technology. *Mater. Forum* 2010, 34, 181–185.
- [44] Tang, Y.; Liu, J. Effect of anode and Boudouard reaction catalysts on the performance of direct carbon solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, 35 (20), 11188–11193.
- [45] Nakagawa, N.; Ishida, M. Performance of an internal directoxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27 (7), 1181–1185.
- [46] Li, X.; Zhu, Z.; De Marco, R.; Bradley, J.; Dicks, A. Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells. *J. Power Sources* 2010, 195 (13), 4051–4058.
- [47] Furimsky, E.; Sears, P.; Suzuki, T. Iron-catalyzed gasification of char in carbon dioxide. *Energy Fuels* 1988, 2 (5), 634–639.

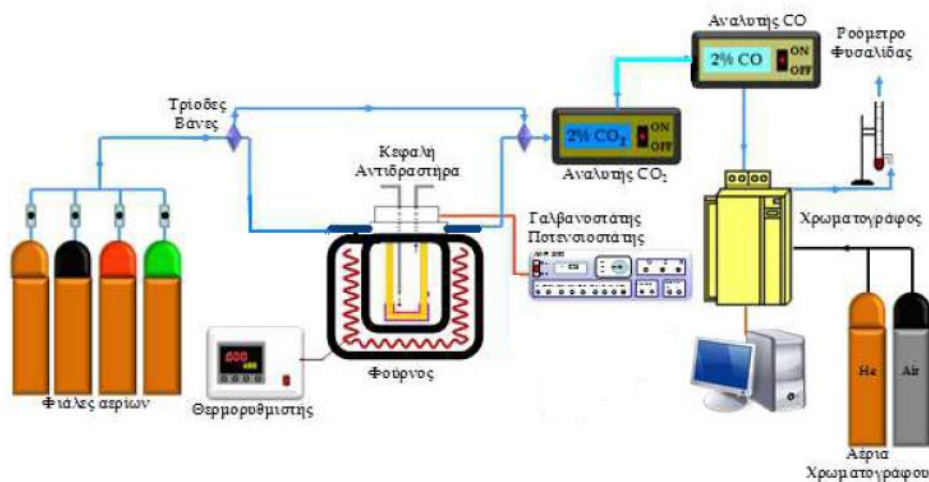
Κεφάλαιο 3 : Πειραματικό μέρος

Η παρούσα μελέτη έχει ως στόχο να αξιολογήσει τη δυνατότητα άμεσης χρήσης λιγνίτη σε μια κυψέλη άμεσης χρήσης άνθρακα (DCFC) του τύπου: λιγνίτης | Co-CeO/YSZ/Ag | αέρα. Εξετάστηκε η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων που σχετίζονται με τη σύνθεση του ανοδικού ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία λειτουργίας, τη συγκέντρωση του φέροντος αερίου, το συνολικό ρυθμό ροής, την προσθήκη ευτηκτικού μίγματος ανθρακικών αλάτων καθώς και την προσθήκη καταλύτη στο μίγμα τροφοδοσίας. Τα ληφθέντα αποτελέσματα ερμηνεύονται με βάση τη φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης.

3.1. Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη διάταξη η οποία απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1 και αποτελείται από:

- το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων,
- τον αντιδραστήρα διπλού θαλάμου YSZ/κυψέλη καυσίμου,
- το σύστημα θέρμανσης-ψύξης του αντιδραστήρα,
- το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων,
- το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

3.1.1. Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων

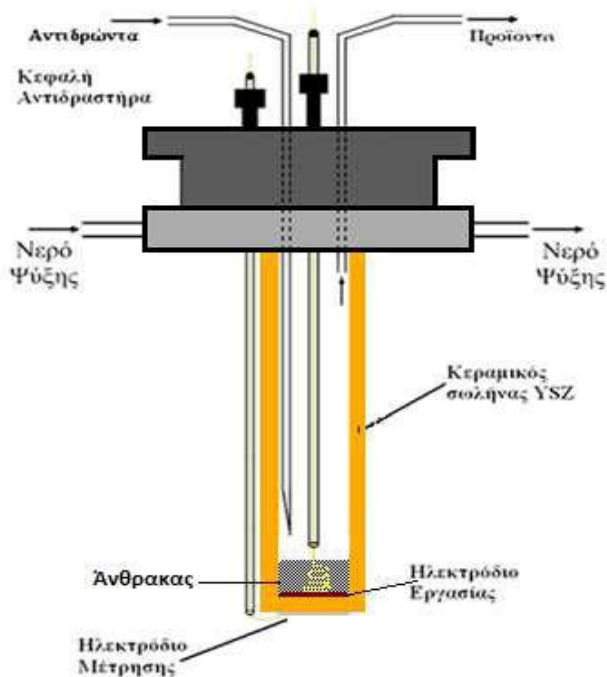
Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι CO₂, He και H₂. Τα αέρια προμηθεύθηκαν από την Air Liquide Hellas και ήταν καθαρότητας 99,999% κατάλληλα για αέρια χρωματογραφία. Το σύστημα ρύθμισης των αντιδρώντων περιλαμβάνει επίσης τα ροόμετρα ανάμιξης (Σχήμα 3.2), τα οποία χρησιμοποιούνται για να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή των αντιδρώντων αερίων, και τις τρίοδες βάνες που χρησιμοποιούνται τόσο για την παράκαμψη του αντιδραστήρα όσο και για τον προσδιορισμό της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O²⁻ (YSZ).



Σχήμα 3.2 : Ροόμετρα μάζας (Tylan FM 360)

3.1.2. Αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ / κυψέλη καυσίμου

Τα πειράματα των κυψελών πραγματοποιήθηκαν σε ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα κυψέλης (Σχήμα 3.3) αποτελούμενο από 8%mol ζirkονία σταθεροποιημένη με ύπτρια (YSZ) (15 cm μήκος, 16 mm εσωτερική διάμετρο, 19mm εξωτερική διάμετρο, 0.9mm πάχος), κλειστό στο κάτω μέρος και τοποθετημένο σε σωληνοειδή φούρνο. Το ανοικτό άκρο του σωλήνα, στο οποίο περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμόζεται πάνω σε O-ring από Teflon, το οποίο βρίσκεται σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα. Στην κεφαλή είναι προσαρμοσμένος ένας μανδύας από ανοξείδωτο χάλυβα στον οποίο υπάρχει συνεχή ροή νερού που λειτουργεί ως ψυκτικό, με σκοπό την διατήρηση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C, ώστε να μην αλλοιωθούν τα O-rings και απολεσθεί η επιθυμητή στεγανοποίηση [1]. Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνεται διαμέσου ειδικών διόδων που είναι τοποθετημένοι στην κεφαλή, από σωλήνα (1/8") ανοξείδωτου χάλυβα. Στο άκρο της διόδου εισόδου των αντιδρώντων είναι προσαρμοσμένος ένας σωλήνας με τριχοειδή στένωση στο κάτω του άκρο (περίπου 1cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη). Έτσι, τα αντιδρώντα οδηγούνται μέσω της διόδου εισόδου στο σωλήνα, όπου επιταχύνονται λόγω της τριχοειδούς στένωσης και προσκρούουν πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη δημιουργώντας έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή jet). Με αυτό τον τρόπο, τα αντιδρώντα αναμειγνύονται συνεχώς και ο αντιδραστήρας είναι δυνατό να προσομοιαστεί με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμειξης (CSTR).



Σχήμα 3.3 : Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας

Η κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα έφερε άνοιγμα με ειδική διάταξη στεγανοποίησης υψηλής πίεσης (ultrator fitting) από το οποίο διέρχονταν σωλήνας χαλαζία 1/8 in O.D. Ο σωλήνας αυτός περιέβαλε σύρμα αργύρου και εκτείνονταν μέχρι περίπου 1 cm από τον πυθμένα του σωλήνα της YSZ. Το σύρμα αργύρου κατέληγε σε ειδική σπειροειδή διαμόρφωση ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή του με το πορώδες στρώμα του ηλεκτροδίου εργασίας (άνοδος), που αποτελούνταν από Co-CeO₂. Η σύνδεση του ηλεκτροδίου μέτρησης (κάθοδος) από Ag, με το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων επιτυγχάνονταν με σύρματα αργύρου προσαρμοσμένα στη βάση του σωλήνα από YSZ.

3.1.3. Σύστημα θέρμανσης

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ χρησιμοποιείται θερμορυθμιστής (Σχήμα 3.5) συνδεδεμένος με θερμο-στοιχείο ο οποίος μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμίζει τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου (Σχήμα 3.4). Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ

και εμφανίζει την ένδειξη στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίζεται ο θερμορυθμιστής και καθορίζεται η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα της αντίστασης του φούρνου. Η όλη διάταξη τοποθετήθηκε σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας (φούρνο) που ήταν μονωμένος, έτσι ώστε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να ελέγχεται με ακρίβεια 1°C.



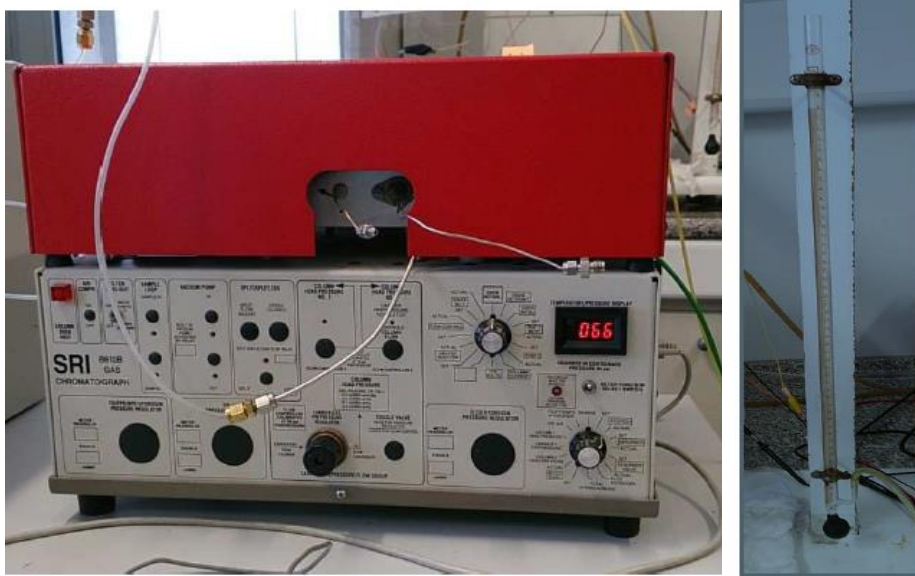
Σχήμα 3.4: Φούρνος που στο εσωτερικό του τοποθετείται ο αντιδραστήρας.



Σχήμα 3.5 : Θερμορυθμιστής

3.1.4. Αναλυτικές και ηλεκτροχημικές συσκευές

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με online χρήση αέριου χρωματογράφου SRI8610B (Σχήμα 3.6) καθώς και δύο αναλυτών αερίων (CO,CO₂). Ο αέριος χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με ένα ροόμετρο φυσαλίδας μέσω του οποίου ελέγχονταν κατά τακτά χρονικά διαστήματα εάν η ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων και των προϊόντων ήταν σταθερή.



Σχήμα 3.6 : Αριστερά ο χρωματογράφος SRI 8610B και δεξιά το ροόμετρο φυσαλίδας

Για την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης O₂- καθώς και για τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 2053) (Σχήμα 3.7), καθώς και ένας ηλεκτροχημικός σταθμός Princeton Applied Research (Σχήμα 3.8) για την επιβολή σταθερών δυναμικών και τη μέτρηση του αναπτυσσόμενου ρεύματος και της πυκνότητας ισχύος στην κυψέλη καυσίμου.



Σχήμα 3.7 : Γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 2053)



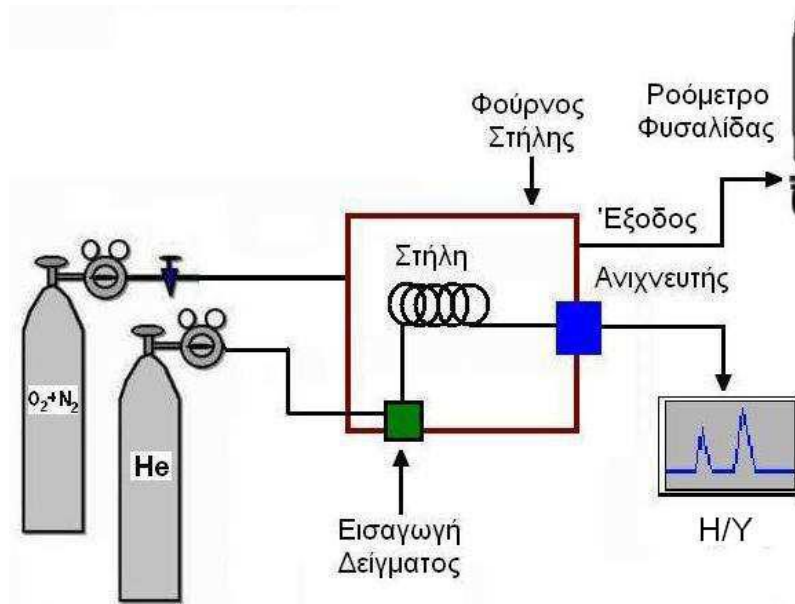
Σχήμα 3.8 : Ηλεκτροχημικός σταθμός Princeton Applied Research

3.1.4.1. Αέρια χρωματογραφία

Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας είναι σχετικά απλή, συγκρινόμενη με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο Σχήμα 3.9. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν τον ρυθμό ροής. Το δείγμα εισάγεται σ' ένα θερμαινόμενο θάλαμο όπου βρίσκεται η αρχή της στήλης. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά. Ο αέριος χρωματογράφος

αποτελείται από δύο τμήματα: (1) το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός και (2) το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος [2].

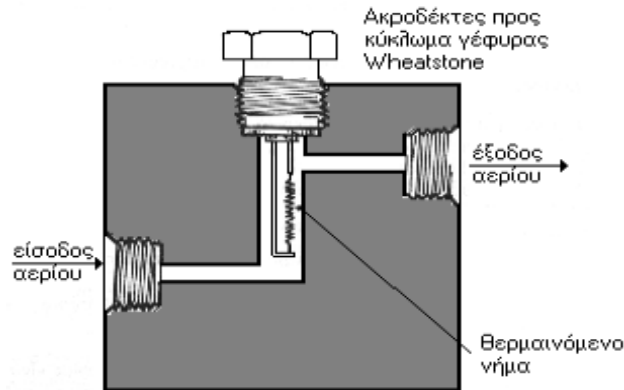
Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκαθαρή κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Επίσης, πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία είναι συνήθως γυάλινες ή χαλύβδινες. Η σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρός τους είναι πάρα πολύ μικρή. Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό η στήλη βρίσκεται μέσα σ' ένα φούρνο ακριβείας ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης, ανιχνεύει τα διάφορα συστατικά και δίνει ηλεκτρικά σήματα.



Σχήμα 3.9 : Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) αποτελείται από ένα μεταλλικό πλαίσιο, το οποίο περιέχει στις τέσσερις πλευρές του τέσσερις αντιστάσεις (Σχήμα 3.10). Οι αντιστάσεις βρίσκονται μέσα σε κανάλια όπου περνά το φέρον αέριο. Τα

κανάλια είναι διαμορφωμένα κατά ζεύγη και από το ένα ζεύγος περνά καθαρό φέρον αέριο, ενώ από το άλλο περνά φέρον αέριο μαζί με το δείγμα. Τα κανάλια αυτά είναι απόλυτα αντιστρεπτά και είναι δυνατόν να αντιστρέψουμε τη ροή ανά πάσα στιγμή.



Σχήμα 3.10 : Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

Οι τέσσερις αντιστάσεις είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους σε γέφυρα Wheatstone. Στην αρχή και μέχρι το δείγμα να φτάσει στον ανιχνευτή, μέσα από τα κανάλια περνάει καθαρό φέρον αέριο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η θερμοκρασία και στις τέσσερις αντιστάσεις είναι η ίδια και επομένως υπάρχει ισορροπία στο κύκλωμα όταν το δείγμα αρχίσει να εκλύεται, θα προκαλέσει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της αντίστασης, όπου ρέει το δείγμα, να αυξηθεί και να διαταραχθεί η ισορροπία της γέφυρας Wheatstone παράγοντας κάποιο δυναμικό το οποίο μπορεί να μετρηθεί και να καταγραφεί. Οι σύγχρονοι ανιχνευτές διαθέτουν πηγές ενέργειας, οι οποίες αυτόματα ρυθμίζουν τις θερμοκρασίες των αντιστάσεων και τις προστατεύουν από υπερθέρμανση.

Οι χρωματογραφικές στήλες χρησιμεύουν για τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος. Η επιλογή της στήλης εξαρτάται από το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί. Οι χρωματογραφικές στήλες είναι σωληνοειδής αγωγοί που περιέχουν ή ένα υγρό, ή ένα πορώδες ή πολυμερές υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων [3]. Το φέρον αέριο (π.χ. He) ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Εκεί το υλικό πλήρωσης επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάνουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ό τι τα μεγαλύτερα γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση. Έτσι, με

βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φτάνουν στον αναλυτή (χρόνος συγκράτησης – retention time), επιτυγχάνεται ένας ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που θα αναλυθούν και τη χημική τους σύσταση. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση δύο ή περισσότερων στηλών σε σειρά.

Το σύστημα ανάλυσης περιελάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο SRI8610B εξοπλισμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης, μία στήλη Porapak QS (10ft×1/8in.) και μία στήλη Molecular Sieve 13X (10ft×1/8in.). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση που απαιτείται γίνεται με χρήση δοκιμαστικού αερίου ή με χρήση πρότυπου μίγματος που περιέχει τα προς ανάλυση αέρια σε γνωστή αναλογία. Ο διαχωρισμός του CO_2 λάμβανε χώρα στη χρωματογραφική στήλη Porapak QS [4]. Το αέριο CO διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 13X. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο πνευματικές βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας.

3.2. Σύνθεση των υλικών

Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την παρασκευή των καταλυτών Co/CeO_2 με διαφορετικές περιεκτικότητες σε κοβάλτιο (20, 40, 60 wt.%), οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου. Η πρόδρομη ουσία $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich) αρχικά διαλύθηκε σε απεσταγμένο νερό και θερμάνθηκε στους 125°C , υπό ανάδευση, έως ότου όλο το νερό εξατμίστηκε. Το δείγμα που προέκυψε ξηράνθηκε για 16 ώρες στους 110°C και στη συνέχεια πυρώθηκε επί 2 ώρες στους 600°C . Η αντίστοιχη στοιχειομετρική ποσότητα της πρόδρομης ουσίας $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Sigma-Aldrich) διαλύθηκε σε απεσταγμένο νερό και εμποτίστηκε στο πυρωμένο CeO_2 , προκειμένου να

αποδώσει την επιθυμητή φόρτιση μετάλλου. Η διαδικασία ξήρανσης για αυτό το διάλυμα και το πύρωμα της προκύπτουσας σκόνης ήταν η ίδια όπως αυτή που περιγράφεται για τη δημήτρια.

3.2.1. Προσθήκη καταλύτη στην τροφοδοσία του άνθρακα

Ακόμη μελετήθηκε η επίδραση του καταλύτη Co/CeO₂ στην απόδοση της DCFC αναμιγνύοντας 800 mg δείγματος άνθρακα με 400 mg καταλύτη. Για την προετοιμασία της πρώτης ύλης τα δείγματα του άνθρακα αραιώθηκαν αρχικά σε 250 cm³ κανονικού εξανίου. Το διάλυμα που προέκυψε υποβλήθηκε σε κατεργασία με υπέρηχους για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκε ο καταλύτης [5]. Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε σε θερμαινόμενη πλάκα στους 70°C για 4 ώρες έως ότου να εξατμιστεί το κανονικό εξάνιο. Το μείγμα καυσίμου που ετοιμάστηκε εισήχθη τελικά σε σωλήνα YSZ με μια γυάλινη χοάνη.

3.2.2. Προσθήκη ανθρακικών αλάτων στην τροφοδοσία του άνθρακα

Στο αρχικό δείγμα άνθρακα αναμειχθηκε ένα ευτηκτικό μείγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62mol% Li₂CO₃ – 38mol% K₂CO₃, Sigma Adrich). Για την προετοιμασία της πρώτης ύλης τα δείγματα του άνθρακα αραιώθηκαν αρχικά σε 250 cm³ κανονικού εξανίου. Το διάλυμα που προέκυψε υποβλήθηκε σε κατεργασία με υπέρηχους για 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκαν τα ανθρακικά άλατα. Το διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε σε θερμαινόμενη πλάκα στους 70°C για 4 ώρες έως ότου να εξατμιστεί το κανονικό εξάνιο.

3.2.3. Χαρακτηρισμός του καυσίμου.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε λιγνίτης ως καύσιμο τροφοδοσίας. Ο άνθρακας αναλύθηκε χημικά μέσω στοιχειακής ανάλυσης (C, H, N, S και O σε wt. % περιεκτικότητα) με τη βοήθεια ενός LECO CHNS - 932 και ενός LECO VTF - 9000 αναλυτών. Διεξήχθη άμεση ανάλυση σε πτητικά , τέφρα και περιεκτικότητα σε υγρασία με τη χρήση του εξοπλισμού LECO TGA - 601. Η σύνθεση της τέφρας προσδιορίστηκε με φθορισμό ακτίνων X (XRF) σε μία συσκευή Bruker SRS 3000. Ο λιγνίτης χαρακτηρίστηκε επίσης με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier με υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR) σε ένα Nicolet FTIR 8700 με ένα σύστημα ανάκλασης Smart Collector. Χρησιμοποιήθηκε ένας υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτής

MCT- A υδραργύρου-καδμίου-τελλουριδίου. Καταγράφηκαν τα δεδομένα μεταξύ 4000-650 cm^{-1} , με τη χρήση 100 σαρώσεων και ανάλυση 4 cm^{-1} .

Τέλος, η ενεργότητα του λιγνίτη χαρακτηρίστηκε επίσης από θερμοσταθμική (TG) ανάλυση. Τα δείγματα θερμάνθηκαν μέχρι τους 1000°C με ρυθμό 10°C/min σε ένα θερμοζυγό (Q5000 IR, TA Instruments) [6]. Το προφίλ της απώλειας βάρους καταγράφηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας, τόσο σε αδρανή ατμόσφαιρα (N_2) όσο και αντιδραστική ατμόσφαιρα (CO_2) σε ένα σταθερό ρυθμό ροής 20 cm^3/min .

3.3. Χημικές ιδιότητες του καυσίμου λιγνίτη

Στον Πίνακα 1, αναφέρεται η προσεγγιστική και απόλυτη ανάλυση του λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκε. Η αντίστοιχη σύσταση των μεταλλικών στοιχείων παρουσιάζεται στον Πίνακα 2. Είναι φανερό ότι ο λιγνίτης έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (0,8 wt. %) και σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε τέφρα (17.6 wt. %). Αυτές οι χαμηλές τιμές είναι επιθυμητές από την άποψη της απόδοσης των κυψελών καυσίμου και την αξιοπιστία τους, αφού ο κατασταλτικός ρόλος τους στη λειτουργία της DCFC έχει ήδη αναγνωρίσει (Cherepy και συνεργάτες, 2005). Επιπλέον, η ανάλυση των μεταλλικών στοιχείων (Πίνακας 2) δείχνει ότι το θείο είναι κυρίως ανόργανο, το οποίο είναι λιγότερο αντιδραστικό. Σε σχέση με άλλα συστατικά της ορυκτής ύλης, τα Si, Ca και Al κυρίως εντοπίζονται, όπως αναμενόταν. Προσδιορίζονται επίσης οι ενδιάμεσες ποσότητες Mg (7,0%) και Fe (9.3%), ενώ η περιεκτικότητα σε Na, P και Ti είναι ουσιαστικά αμελητέα.

Από την άλλη πλευρά, αξίζει να αναφερθεί το υψηλό ποσοστό πτητικών ουσιών (περίπου 43 wt. %) και η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (περίπου 40 wt. %). Αυτά τα χαρακτηριστικά υποδεικνύουν ότι ο λιγνίτης αυτός αποτελεί ένα πολύ δραστικό δείγμα, καθώς ένα μεγάλο ποσοστό από τις χαλαρά συνδεδεμένες πτητικές ουσίες και τις ομάδες επιφανειακού οξυγόνου αναμένεται να εξαλειφθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτά τα συστατικά μαζί με τις ενεργές περιοχές του υπολείμματος του στερεού άνθρακα είναι πολύ δραστικά έναντι αερίου CO_2 , αυξάνοντας την αντιδραστικότητα του λιγνίτη. Το τελευταίο δικαιολογείται και

παρακάτω βασισμένο σε θερμοσταθμική ανάλυση υπό αδρανή ατμόσφαιρα (N₂) ή υπό δραστική ατμόσφαιρα (CO₂).

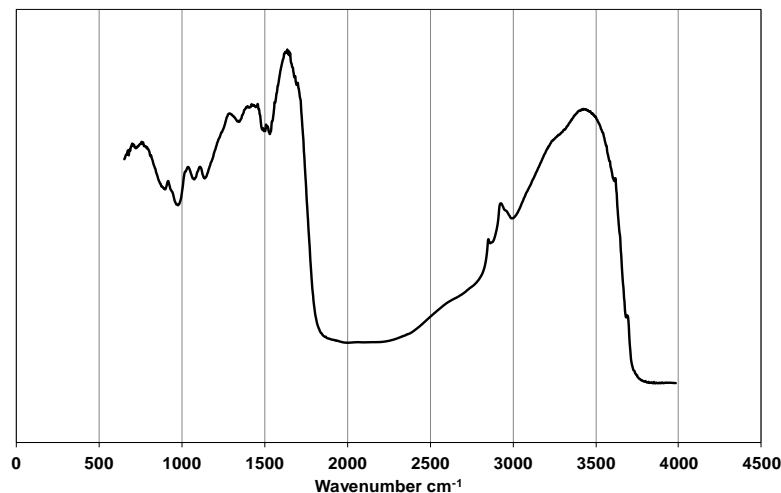
Πίνακας 3.1: Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση του λιγνίτη

Προσεγγιστική Ανάλυση (wt.%)			Στοιχειακή Ανάλυση (wt.%, τέφρα επί ξηρού)				
VM	Ash	Moisture	C	H	N	S	O
42.6	17.6	11.7	55.1	3.6	0.9	0.8	39.7

Πίνακας 3.2 : Σύσταση μεταλλικών στοιχείων του λιγνίτη

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃
0.0	7.0	18.3	25.4	0.1	0.2	22.8	0.4	9.3	15.6

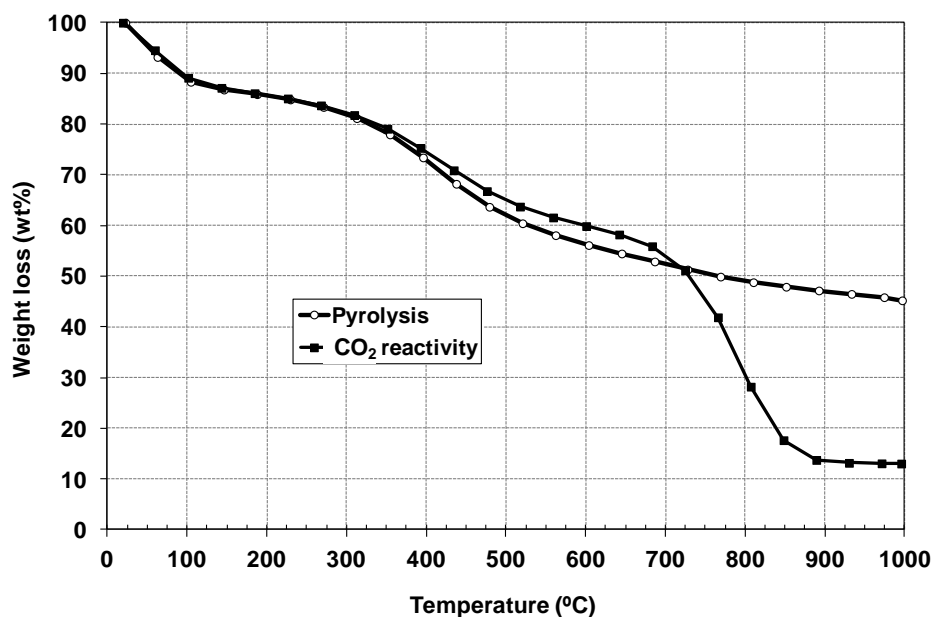
Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR του λιγνίτη. Η ευρεία ζώνη στην περιοχή 3200-3600 cm⁻¹ προκύπτει από τις ομάδες υδροξυλίου, καρβοξυλίου και φαινόλης που υπάρχουν στο λιγνίτη. Η κορυφή στην περιοχή 1600-1750 cm⁻¹, μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση C = O στις ομάδες όπως οι αλδεΐδες, οι κετόνες και οι εστέρες. Η εμφάνιση αυτών των κορυφών είναι σε συμφωνία με την υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο του λιγνίτη (περίπου 40 wt.%, Πίνακας 1). Οι υπόλοιπες κορυφές οφείλονται στις δονήσεις του δεσμού C-H στις αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις.



Σχήμα 3.11: Φάσμα FTIR του λιγνίτη

Η ενεργότητα του λιγνίτη αξιολογήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση. Το Σχήμα 3.12 απεικονίζει την εξέλιξη της απώλεια βάρους με την αύξηση της θερμοκρασίας υπό αδρανή (N_2) ή δραστική (CO_2) ατμόσφαιρα. Τα προφίλ απώλειας βάρους στις δύο διαφορετικές ατμόσφαιρες είναι πολύ παρόμοια έως τους $700^\circ C$ (το CO_2 δεν αλληλεπιδρά με το λιγνίτη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από $700^\circ C$) με αποτέλεσμα την εμφάνιση σχεδόν παράλληλων προφίλ απώλειας βάρους τόσο υπό ατμόσφαιρα N_2 όσο και υπό ατμόσφαιρα CO_2 . Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $100^\circ C$ μια χαμηλή απώλεια βάρους που παρατηρείται, οφείλεται κυρίως στην εξάλειψη της υγρασίας. Σημειώνετε ότι η απώλεια βάρους που καταγράφηκε είναι σύμφωνη με την περιεκτικότητα σε υγρασία του λιγνίτη (ca.12 wt. %, Πίνακας 1). Η απώλεια βάρους μεταξύ $300-700^\circ C$ οφείλεται στην θραύση των ασταθών δεσμών στη δομή του άνθρακα και την ανάπτυξη των πτητικών ουσιών του λιγνίτη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (δηλ. $> 700^\circ C$) μία πολύ χαμηλή απώλεια βάρους καταγράφηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα (N_2). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι μόνο λόγω της αναδιοργάνωσης του καρβονυλικού υλικού, με μόνο κάποια ανάπτυξη CO και H_2 .

Εντούτοις, όταν το δείγμα εκτίθεται σε CO_2 , το καρβονυλικό υλικό του λιγνίτη μπορεί να αντιδράσει με το CO_2 , μέσω αντιδράσεων αεριοποίησης, με αποτέλεσμα μια σημαντική απώλεια βάρους σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν μέχρι την πλήρη κατανάλωση της υπολειπόμενης καρβονυλικής ύλης. Στους $900^\circ C$, δεν υπάρχει εναπομείναν λιγνίτης και μόνο η απομένουσα ανόργανη ύλη είναι παρούσα (περίπου 17 wt. %, Πίνακας 1), η οποία είναι μη αντιδραστική προς CO_2 και ως εκ τούτου δεν καταγράφεται περαιτέρω απώλεια βάρους (Σχήμα 3.12).

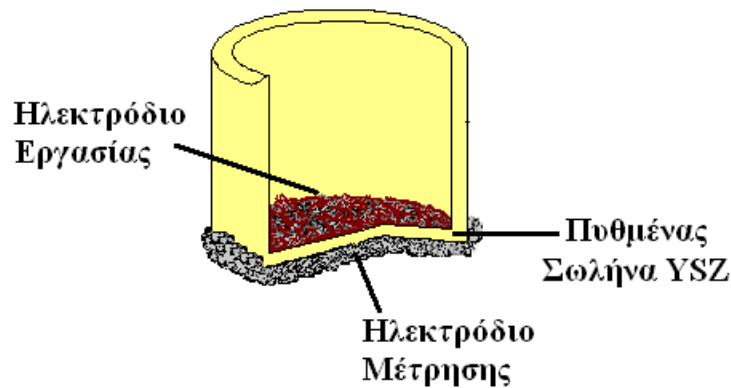


Σχήμα 3.12 : Προφίλ απώλειας μάζας του λιγνίτη σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας σε αδρανή N₂ και δραστική CO₂ ατμόσφαιρα.

3.4. Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετήθηκε εξωτερικά στην κάτω πλευρά του σωλήνα YSZ, αποτελούμενο από αιώρημα Αργύρου (05X Metallo-organic AG RESINATE) έπειτα από πύρωση σε στατικό αέρα στους 850°C για 2 ώρες. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης ήταν 4°C/min. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) ήταν Co/CeO₂, το οποίο παρασκευάστηκε από σκόνη Co/CeO₂ αναμεμιγμένη με αιθυλενογλυκόλη με λόγο βάρους 1:2 [7]. Το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι τους 200°C και αναδεύτηκε με 400 rpm ώσπου να εξατμιστεί ο μισός του όγκος. Το αιώρημα στη συνέχεια τοποθετήθηκε με τη βοήθεια ενός πινέλου στον εσωτερικό κάτω μέρος του σωλήνα YSZ. Η διαδικασία της πύρωσης περιλάμβανε θέρμανση, με ατμοσφαιρικό αέρα, έως τους 850°C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 4°C/min. Μετά την πύρωση, η κυψέλη αφέθηκε να ψυχθεί φυσικά και στους 200°C το ηλεκτρόδιο ανάχθηκε με ροή από 100% H₂ (30 cm³/min) για 2 ώρες. Το τελικό βάρος των ηλεκτροδίων ήταν 115 και 150 mg για την άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα.

Μία τομή του σωλήνα YSZ με τα εναποτεθειμένα ηλεκτρόδια παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.13.



Σχήμα 3.13 : Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα δύο ηλεκτροδίων.

3.5 Μετρήσεις ελέγχου ενεργότητας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος

Ο αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ του Σχήματος 3.13 έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε παρόμοιες μελέτες και θεωρείται ότι προσομοιάζει ικανοποιητικά έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης. Οι μετρήσεις της μετατροπής των αντιδρώντων και ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης υπολογίστηκαν με βάση τις ενδείξεις του αέριου χρωματογράφου και των αναλυτών CO₂ και CO (όπου χρησιμοποιήθηκαν). Η μετατροπή για το κάθε αντιδρών *i* δίνεται από τη σχέση:

$$x(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

όπου C_{in}, C_{out} οι επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τις συγκεντρώσεις του αντιδρώντος *i*, στα ρεύματα εισόδου (in) και εξόδου (out) από τον αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Οι ρυθμοί κατανάλωσης των αντιδρώντων (*i*) και παραγωγής των προϊόντων (*j*) υπολογίστηκαν από τις σχέσεις :

$$r_i = -\frac{i_{in} \times F_{T,in} - i_{out} \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.2)$$

$$r_j = \frac{j \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.3)$$

όπου $F_{T,in}$ και $F_{T,out}$ η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα σε cm^3 (STP)/s (διατηρούνταν σταθερή), ενώ τα 22400cm^3 (STP)/mol και $60\text{s}/\text{min}$, χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των μονάδων στο SI. Τα $[i_{in}]$, $[i_{out}]$ και $[j]$ αντιστοιχούν στις επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τα αντιδρώντα i , στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα και για τα προϊόντα j , στην έξοδο του αντιδραστήρα [8].

3.6. Ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση O_2^- : Έλεγχος ενεργότητας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

Η ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση αγώγιμων ειδών (O_2^-) βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως *in situ* δότης προωθητή ή δέκτης ηλεκτρονίων, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να ενισχύονται ελεγχόμενα η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα των υπό μελέτη αντιδράσεων. Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων έχει ως ακολούθως. Αν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (αντιδραστήρα) στερεού ηλεκτρολύτη εφαρμοστεί ένα σταθερό ρεύμα ή δυναμικό με χρήση ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P), μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη και του ηλεκτροδίου μέτρησης προκαλείται μεταφορά ιόντων, στην περίπτωση της YSZ ιόντα O^{2-} , προς την ενεργή καταλυτική επιφάνεια από το φορέα (YSZ).

Ο ρυθμός παροχής ιόντων δίνεται από το νόμο του Faraday με:

$$G = I / zF \quad (3.4)$$

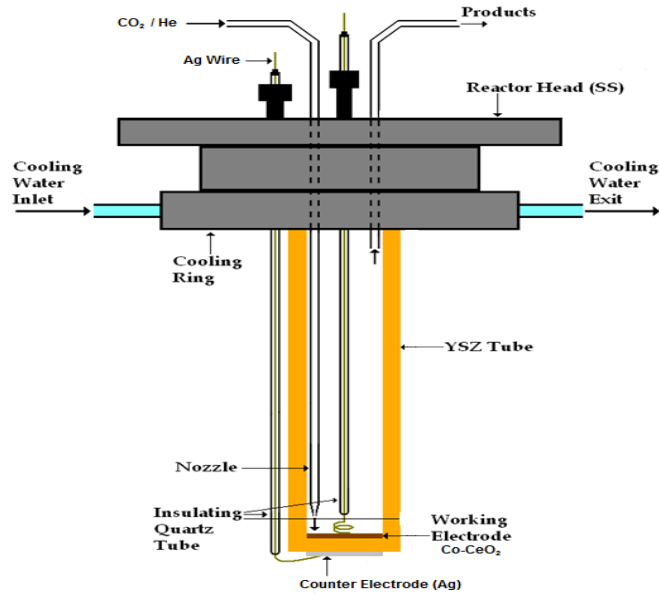
όπου, I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα, z είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday [9]. Τα ιόντα διαχέονται σε όλη την καταλυτική

επιφάνεια και αλληλεπιδρούν ηλεκτρονικά με αυτή έχοντας ως αποτέλεσμα την αλλαγή του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας/καταλύτη.

Για την έναρξη των μετρήσεων έπρεπε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Όταν συνέβαινε αυτό και αφού σταθεροποιούνταν το σύστημα, επιβαλλόταν δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μετρήσεως, με τη βοήθεια ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P) (AMEL 2053) και παρατηρούνταν η μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής των αντιδρώντων και των προϊόντων αντίστοιχα. Όταν οι ρυθμοί αυτοί σταθεροποιούνταν τότε το κύκλωμα άνοιγε και οι ρυθμοί κατανάλωσης και παραγωγής επανέρχονταν στις αρχικές τους τιμές. Η επιβολή του δυναμικού διαρκούσε τόσο χρόνο όσο απαιτούσε το σύστημα για να σταθεροποιηθεί.

3.7. Κατασκευή και έλεγχος της DCFC

Τα πειράματα της κυψέλης καυσίμου διεξήχθησαν σε έναν αντιδραστήρα (Σχήμα 3.14) που αποτελείται από ένα σωλήνα YSZ με 1.5-2.0 mm πάχος, κλειστό στο κάτω άκρο του. Η κάθοδος τοποθετήθηκε στο εξωτερικό τοίχωμα του κλειστού άκρου του σωλήνα YSZ και παρασκευάστηκε από μια ασημένια πάστα (05X Metallo-organic AG RESINATE) μετά από έψηση επί 2 ώρες στους 850°C σε ατμοσφαιρικό αέρα, με ρυθμό θέρμανσης 4°C/min. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο παρασκευάστηκε από μία σκόνη Co/CeO₂, που αναμίχθηκε με αιθυλενογλυκόλη σε αναλογία βάρους 1:2. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 200°C και αναδεύτηκε σε 400 στροφές ανά λεπτό μέχρι το ήμισυ του όγκου του να εξατμιστεί. Το ιξώδες εναιώρημα στη συνέχεια εναποτέθηκε, με τη βοήθεια ενός πινέλου, επί του εσωτερικού τοιχώματος του πυθμένα του σωλήνα YSZ. Η διαδικασία έψησης περιέλαβε θέρμανση, υπό ατμοσφαιρικό αέρα, σε 850°C για 2 ώρες με ρυθμό θέρμανσης 4°C/min . Μετά την έψηση, η κυψέλη ψύχθηκε στους 200°C, όπου η άνοδος ανάχθηκε σε ροή 30 cm³/min H₂ (100 %) για 2 ώρες. Σε όλες τις περιπτώσεις , η ποσότητα του ανοδικού ηλεκτροδίου που εναποτέθηκε στην YSZ επιφάνεια ήταν ίση με 115 mg.



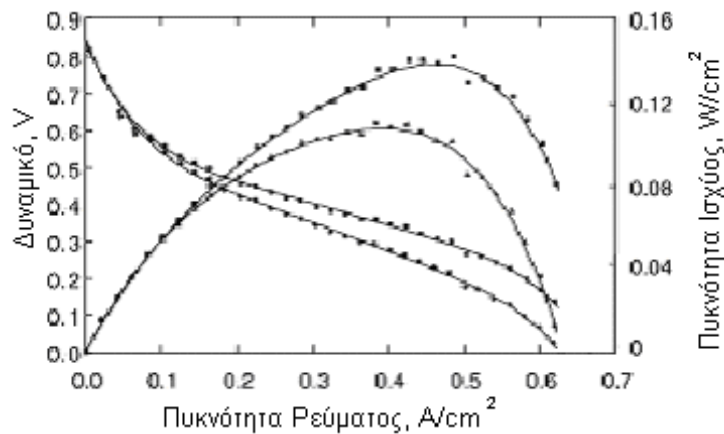
Σχήμα 3.14 : Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου

Οι μετρήσεις κυψέλης καυσίμου διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 700-800°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Σε κάθε πείραμα η κυψέλη, πληρωμένη είτε με σκέτο άνθρακα (800 mg λιγνίτη) είτε με άνθρακα/ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων (800 mg λιγνίτη/200mg carbonates), είτε με άνθρακα αναμεμιγμένο με καταλύτη (800 mg λιγνίτη/400mg καταλύτη), είτε τέλος με άνθρακα αναμεμιγμένο με καταλύτη και ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων (800 mg λιγνίτη/200mg carbonates/400mg καταλύτη), θερμάνθηκε αρχικά από την θερμοκρασία δωματίου έως τους 700°C με ρυθμό θέρμανσης 4°C/λεπτό. Χρησιμοποιήθηκαν πιστοποιημένα πρότυπα He ή CO₂ (99,999% καθαρότητα, της Air Liquide) ως αέρια τροφοδοσίας στο θάλαμο της ανόδου, ενώ η κάθοδος ήταν εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Η ροή αερίου, που ελέγχονταν από ροόμετρα μάζας (Tylan FM 360), εισαγόταν εντός του αντιδραστήρα με ένα συνολικό ρυθμό ροής 30 cm³/min. Η τάση της κυψέλης και το αναπτυχθέν ηλεκτρικό δυναμικό παρακολουθούνταν με τη βοήθεια ψηφιακών πολύμετρων (RE60 - 69) και το εξωτερικό φορτίο αντίστασης ελέγχονταν από μια μεταβλητή αντίσταση (Time Electronics 1051). Τα ηλεκτροχημικά φάσματα αντίστασης ελήφθησαν υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος στο εύρος συχνοτήτων μεταξύ 0,1 Hz και 1 MHz, με πλάτος 30 mV RMS, χρησιμοποιώντας τον

ηλεκτροχημικό σταθμό Versa Stat 4 της Princeton Applied Research και το αντίστοιχο λογισμικό (Versa Studio) για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε on-line με ένα αέριο χρωματογράφο (SRI 8610B) εξοπλισμένο με δυο στήλες μια Molecular Sieve 5A και μια Porapak Q συνδεδεμένες σε σειρά.

3.8. Μετρήσεις κυψέλης καυσίμου

Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψέλης, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης όπως, φαίνεται στο Σχήμα 3.15.



Σχήμα 3.15 : Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου.

Το μετρούμενο δυναμικό E ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού ισορροπίας

E_0 , του δυναμικού λόγω απωλειών κατά μήκος του ηλεκτρολύτη E και των αναπτυσσόμενων υπερτάσεων:

$$E = E_0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (3.5)$$

Με η συμβολίζουμε την υπέρταση όπου είναι το φαινόμενο της απόκλισης του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος που οφείλεται σε διάφορες αντιστρεπτότητες κατά την λειτουργία της κυψέλης καυσίμου δηλαδή $\eta = E - E_0$. Χαρακτηρίζεται ως

ανοδική (θετική) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική, οπότε $E > E_0$, και ως καθοδική (αρνητική) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική και $E < E_0$.

Υπέρταση Ενεργοποίησης η_{act} : Συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ονομάζεται και πόλωση του ηλεκτροδίου και η αιτία εμφάνισής της είναι ο αργός ρυθμός της ημιαντίδρασης της στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [10]. Η αργή κινητική των ηλεκτροδίων έχει ιδιαίτερη επίδραση στην υπέρταση ενεργοποίησης στις κυψέλες καυσίμου. Η σχέση βάσης στις οποίες υπολογίζεται η υπέρταση είναι

$$n_{act} = \frac{RT}{anF} \ln\left(\frac{i_0}{i}\right) \quad (3.6)$$

όπου R είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων, T η θερμοκρασία, F η σταθερά του Faraday, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων, τα οποία εναλλάσσονται κατά την διάρκεια της ηλεκτροχημικής διαδικασίας που πραγματοποιείται μέσα στην κυψέλη, με α συμβολίζεται ο συντελεστής μεταφοράς που εκφράζει το λόγο της υπέρτασης που αναφέρετε στη αντίδραση και με i_0 συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

Υπέρταση συγκέντρωσης η_{conc} : Η μεταφορά μάζας που λαμβάνει χώρα κατά την λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πραγματοποιείται με διάχυση, συναγωγή η φυσικό διαχωρισμό. Όταν δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο ο όρος του φυσικού διαχωρισμού είναι αμελητέος, ενώ ο όρος της συναγωγής εξαφανίζεται όταν η διεργασία πραγματοποιείται σε σταθερές συνθήκες. Η υπέρταση συγκέντρωσης εκφράζει την διάχυση μάζας φορτισμένων η/και ουδέτερων χημικών ειδών και εξαρτάται από την γεωμετρία της κυψέλης. Καθορίζεται από τον ρυθμό ροής των αντιδρώντων στον ηλεκτρολύτη και από τον ρυθμό απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης και μπορεί να εμφανιστεί τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Όσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα που εφαρμόζεται στην κυψέλη, τόσο μικρότερη είναι η ζώνη των αντιδρώντων και μεγαλύτερη η παραγωγή προϊόντων. Συνεπώς, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η υπέρταση που οφείλεται στην διάχυση μάζας είναι μεγαλύτερη [11].

Ωμική Υπέρταση η_{ohm} : Η μορφή αυτής της υπέρτασης οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζεται στην ροή των ηλεκτρονίων εξαιτίας του υλικού των ηλεκτροδίων καθώς και στην αντίσταση στην κίνηση των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ρεύματος και η εξάρτησή της είναι γραμμική.

$$\text{Υπολογίζεται από την σχέση: } \eta_{ohm} = I \cdot R \quad (3.7)$$

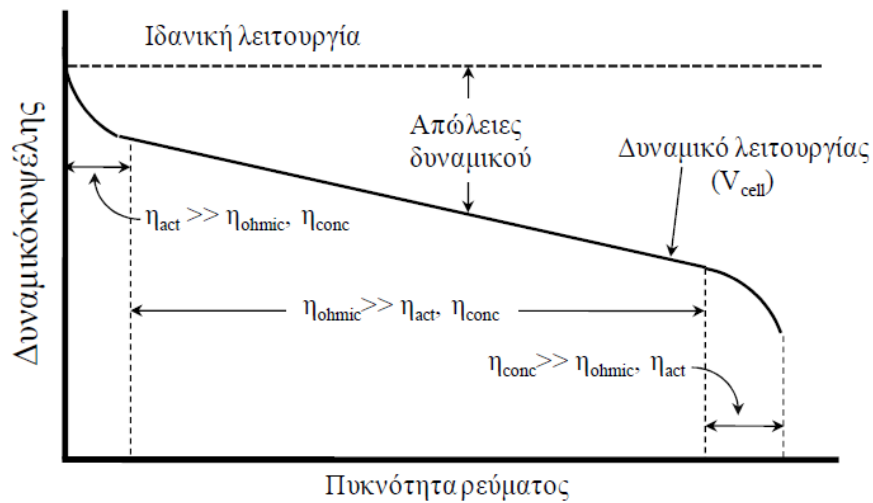
όπου το R αναφέρεται στην ειδική αντίσταση της επιφάνειας και περιλαμβάνει όρους σχετικούς όχι μόνο με τον ηλεκτρολύτη, αλλά και με τα ηλεκτρόδια, τους συλλέκτες ρεύματος και τα καλώδια-οδηγούς που υπάρχουν στο σύστημα. Ο περιορισμός της είναι εφικτός αν ελαττωθεί το πάχος του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου ή χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια υψηλής αγωγιμότητας, καθώς και με τον κατάλληλο σχεδιασμό των ηλεκτρικών συνδέσεων [12].

Το δυναμικό ισορροπίας προκύπτει από τη θερμοδυναμική ανάλυση της πραγματοποιούμενης αντίδρασης. Προσδιορίζεται με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και δίνεται από τις εξισώσεις:

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (3.8)$$

$$\Delta G = \Delta G^o(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (3.9)$$

όπου $\Delta G^o(T)$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο όρο της εξίσωσης 3.9 αναφέρονται στις πραγματικές μερικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης. Σε πειραματικές συνθήκες, ως καύσιμο στις κυψέλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μίγματα υδρογονανθράκων. Οι μερικές πιέσεις των προϊόντων δεν μπορούν να μετρηθούν ή να ελεγχθούν και γι' αυτό ως δυναμικό της κυψελίδας θεωρείται, κατά κύριο λόγο, το δυναμικό πρότυπης κατάστασης. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nerst.

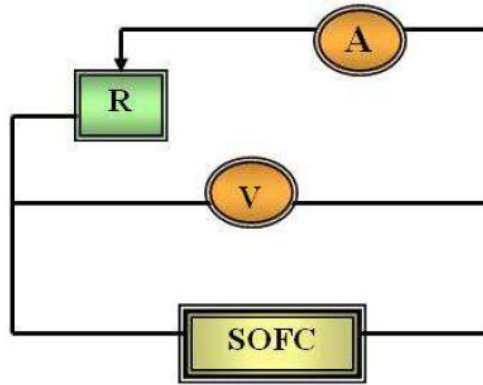


Σχήμα 3.16 : Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου. [12].

Από το Σχήμα 3.16 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τιμή του OCV είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή.
- Υπάρχει μια εκθετική απότομη μείωση του δυναμικού για πολύ μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος.
- Στη συνέχεια το δυναμικό ελαττώνεται με πιο αργό ρυθμό και γραμμικά.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται και το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.

Σε μια κυψέλη που λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η μορφή του διαγράμματος δυναμικού/ρεύματος είναι διαφορετική σε σχέση με αυτή του Σχήματος 3.16. Η αρχική πτώση του δυναμικού είναι αρκετά μικρότερη. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι ίσο ή ελάχιστα μικρότερο από τη θεωρητική τιμή του δυναμικού. Η αρχική πτώση του OCV είναι πολύ μικρή και το γράφημα είναι σχεδόν γραμμικό. Όπως και στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.



Σχήμα 3.17 : Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος

Για τη λήψη των τυπικών καμπυλών της κυψέλης δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος χρησιμοποιήθηκε σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρεις απλές συσκευές, δύο ψηφιακά πολύμετρα, ένα σε ρόλο βολτομέτρου και ένα άλλο σε ρόλο αμπερομέτρου, και μια συσκευή μεταβλητής αντίστασης. Η συνδεσμολογία των παραπάνω συσκευών περιλαμβάνει σύνδεση της συσκευής μεταβλητής αντίστασης σε σειρά με το αμπερόμετρο και εν συνεχεία παράλληλη σύνδεση αυτών με το βολτόμετρο (βλ. Σχήμα 3.17). Σύμφωνα με τη διαδικασία μέτρησης, πραγματοποιείται διαδοχική επιβολή αντίστασης στο σύστημα, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ένδειξη του αμπερομέτρου, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνεται και η τιμή της τάσης από την ένδειξη του βολτομέτρου. Έτσι, εάν για παράδειγμα, επιθυμείται η λήψη μικρών ρευμάτων επιβάλλονται τιμές αντίστασης αρκετά μεγάλες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατόν να παρασταθούν γραφικά σε διαγράμματα δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος, παρέχοντας πληροφορίες για τη συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, παρατίθενται διαγράμματα πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος, από τα οποία είναι δυνατό να διαπιστωθεί η μέγιστη απόδοση λειτουργίας του κελιού, για συγκεκριμένη τιμή δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος.

3.9. Κύρια χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης

Η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης βασίζεται στην εφαρμογή μιας βηματικής μεταβολής ή μιας συνεχούς διακύμανσης (π.χ. ημιτονοειδούς) στο ηλεκτροχημικό σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία ή εκτός ισορροπίας αλλά σε σταθερή κατάσταση και στην εν συνεχεία ανάλυση της χαλάρωσης (relaxation) του συστήματος στη νέα σταθερή κατάσταση. Καθώς οι επιμέρους διεργασίες αποκαθίστανται με διαφορετικές ταχύτητες, κατάλληλη ανάλυση επιτρέπει το διαχωρισμό τους και τη μελέτη τους.

Συγκεκριμένα ένα μικρού μεγέθους μεταβαλλόμενο σήμα (10-20 mV) εφαρμόζεται σε ένα συνεχές δυναμικό. Το βασικό πλεονέκτημα στην περίπτωση αυτή είναι ότι η ανταπόκριση του συστήματος είναι γραμμική συνάρτηση της εφαρμοζόμενης διακύμανσης και μπορεί πλήρως να περιγραφεί από τη σύνθετη αντίσταση Z του ηλεκτροχημικού συστήματος η οποία ορίζεται κατ' αντιστοιχία του νόμου του Ohm για συνεχή ηλεκτρικά σήματα ως εξής:

$$Z = V \quad (3.10)$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις αντί της σύνθετης αντίστασης Z χρησιμοποιείται η αγωγιμότητα Y που είναι το αντίστροφο της Z

$$Y = 1 \quad (3.11)$$

Στο Σχήμα 3.18, φαίνεται η περίπτωση που επί ενός συνεχούς δυναμικού πόλωσης που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση οπότε το δυναμικό μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρόνο t σύμφωνα με την εξίσωση:

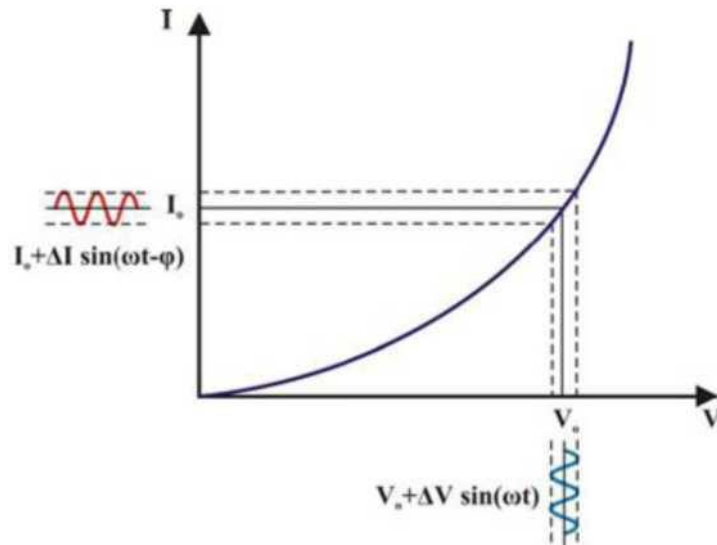
$$V = V_o + |\Delta V| \sin(\omega t) \quad (3.12)$$

Το ρεύμα που αποτελεί την ανταπόκριση του συστήματος ακολουθεί μια αντίστοιχη σχέση:

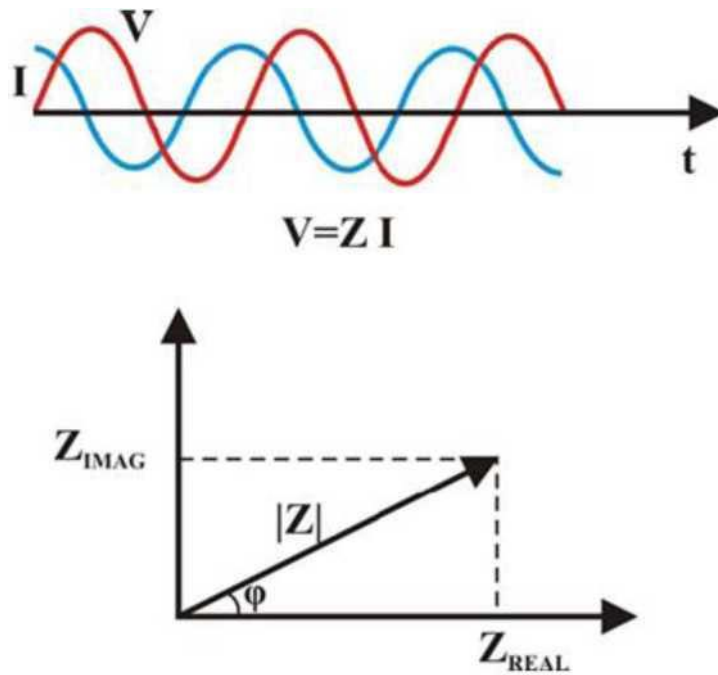
$$I = I_o + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (3.13)$$

Δηλαδή και στην περίπτωση του ρεύματος εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση στη συνεχή τιμή του που αντιστοιχεί στη συνεχή τιμή του δυναμικού

πόλωσης. Η ταλάντωση του ρεύματος ακολουθεί (ή προηγείται) αυτή του δυναμικού με διαφορά φάσης ϕ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.19. ΔV και ΔI είναι τα αντίστοιχα εύρη των ταλαντώσεων και το ω ισούται με $2\pi f$ όπου f είναι η συχνότητα σε Hertz. Γνωστών των V και I , η σύνθετη αντίσταση του συστήματος υπολογίζεται με βάση τη Σχέση: $Z = V/I$ (3.14)



Σχήμα 3.18 : Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους



Σχήμα 3.19 : Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα

Για την αναπαράσταση κυματομορφών V , I γίνεται χρήση του περιστρεφόμενου ανύσματος που έχει μέγεθος ίσο με το εύρος της ταλάντωσης . Επίσης για τη διευκόλυνση αριθμητικών υπολογισμών οι κυματομορφές εκφράζονται με τη μορφή μιγαδικών αριθμών. Σύμφωνα με αυτή την έκφραση κάθε ένα από τα φυσικά μεγέθη V , I και Z θεωρείται σαν το άθροισμα δύο συνιστωσών, της πραγματικής και της φανταστικής συνιστώσας. Έτσι για τη σύνθετη αντίσταση (και αντίστοιχα για τα άλλα δύο μεγέθη) μπορεί να γραφεί:

$$Z=Z_{\text{REAL}}+jZ_{\text{IMAG}} \quad (3.15)$$

όπου Z_{REAL} είναι το πραγματικό και Z_{IMAG} το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης και το j ισούται με $V-I$.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.19 το μέγεθος $|Z|$ του διανύσματος της σύνθετης αντίστασης και η φασική διαφορά ϕ προσδιορίζονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$|Z| = \sqrt{Z_{REAL}^2 + Z_{IMAG}^2} \quad (3.16)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{IMAG}}{Z_{REAL}} \quad (3.17)$$

Για τη μελέτη διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός της σύνθετης αντίστασης για ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων που πρέπει να καλύπτει την περιοχή από 10^{-2} Hz έως 10^6 Hz.

Οι τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί για τις συχνότητες που επιλέχθηκαν, χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό ενός ηλεκτρικού κύκλωματος που έχει την ίδια ανταπόκριση με το ηλεκτροχημικό σύστημα. Το κύκλωμα αυτό όπως αναφέρθηκε αποκαλείται “ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα” και αποτελείται από ηλεκτρικά στοιχεία όπως ωμικές αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία. Το κάθε ένα από τα στοιχεία αυτά συνδέεται με συγκεκριμένα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροχημικού συστήματος, οι δε τιμές τους προσδιορίζονται με κατάλληλη προσαρμογή στις τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί.

Τα δεδομένα της σύνθετης αντίστασης επικυρώθηκαν με το πρόγραμμα μετατροπής Kramers - Kronig (Boukamp , 1995) και αναλύθηκαν με το πακέτο λογισμικού “Equivalent Circuit for windows” (Boukamp, 1986). Τα φάσματα αντίστασης τοποθετήθηκαν σε $R_{bulk} (R_2Q_1) (R_3Q_2)$ ισοδύναμο κύκλωμα. Η R_{bulk} είναι η ωμική αντίσταση, κυρίως από τον ηλεκτρολύτη. Η $(R_2Q_1) (R_3Q_2)$ αντιπροσωπεύουν τις τιμές της διασποράς χαμηλής συχνότητας στο διάγραμμα Nyquist. Το (R_iQ_i) δηλώνει μια αντίσταση και ένα στοιχείο σταθερής φάσης (CPE) συνδεδεμένα παράλληλα. Οι ψευδο-χωρητικότητες C_1, C_2 υπολογίστηκαν από Q_1, Q_2 χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$C_i = Y_i^{n_i} \cdot R_i^{1-n_i} \quad (3.18)$$

Βιβλιογραφία

1. Badwal S.P.S. and Giddey S. 2010. The holy grail of carbon combustion-The Direct Carbon Fuel Cell Technology. *Materials Forum* 34:181-185.
2. Basu S. 2007. Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Anamaya, New Delhi.
3. Boukamp B.A. 1995. Linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *Journal of the Electrochemical Society* 142 (6):1885-1894.
4. Boukamp B.A. 1986. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics* 20 (1):31-44.
5. Cao D.X., Sun Y., Wang G.L. 2007. Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments. *Journal of Power Sources* 167:250 – 257.
6. Cherepy N.J., Krueger R., Fiet K.J., Jankowski A.F., Cooper J.F. 2005. Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* 152:A80-A87.
7. Chien A.C., Chuang S.S.C. 2011. Effect of gas flow rates and Boudouard reactions on the performance of Ni/YSZ anode supported solid oxide fuel cells with solid carbon fuels. *Journal of Power Sources* 196:4719-4723.
8. Desclaux P., Nurnberger S., Rzepka M., Stimming U. 2011. Investigation of direct carbon conversion at the surface of a YSZ electrolyte in a SOFC. *International journal of hydrogen energy* 36:10278-10281.
9. Giddey S, Badwal SPS, Kulkarni A, Munnings C. 2012. A Comprehensive Review of Direct Carbon Fuel Cell Technology. *Progress in Energy and Combustion Science* 38:360-399.
10. Gür TM. 2013. Critical Review of Carbon Conversion in “Carbon Fuel Cells”. *Chemical Reviews* 113:6179–6206.
11. Haile S.M., West D.L., Campbell J. 1998. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. *Journal of Materials Research* 13 1576-1595.

12. Kurzweil, P. History | Fuel cells. In Encyclopedia of Electrochemical Power Sources; Jürgen, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009; pp 579–595.

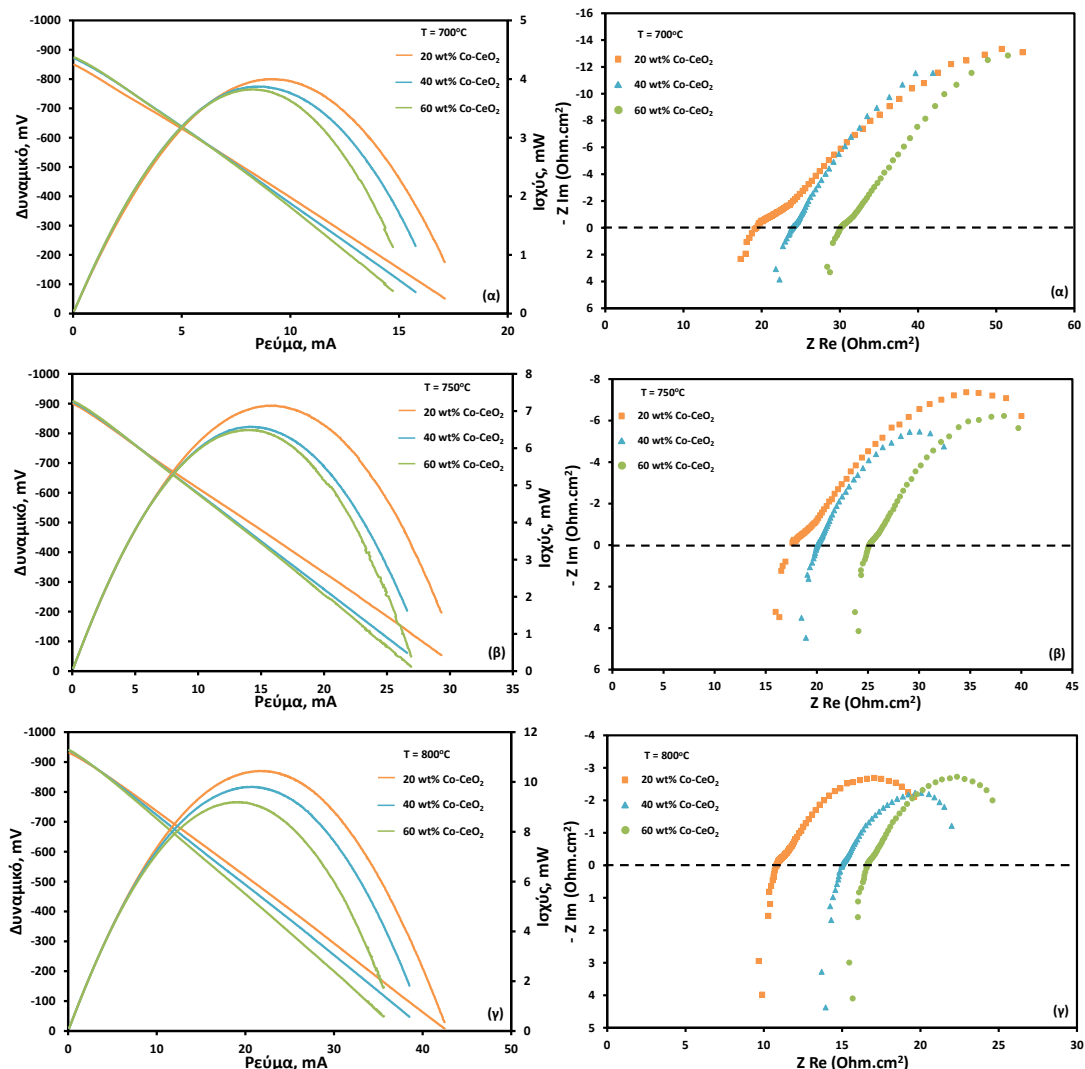
Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα πειραμάτων

Η παρούσα μελέτη έχει ως στόχο να αξιολογήσει τη δυνατότητα άμεσης χρήσης λιγνίτη σε κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) του τύπου: λιγνίτης|Co-CeO₂|YSZ|Ag|αέρα. Διάφορες παράμετροι που αφορούν στην θερμοκρασία λειτουργίας (700-800°C), στο αέριο τροφοδοσίας (0-100% CO₂ σε He), στην ογκομετρική παροχή (10-70 cm³/min), στην σύνθεση του ανοδικού ηλεκτροδίου (20-60% κ.β. Co/CeO₂) καθώς και στην επίδραση της προσθήκης τήγματος ανθρακικών αλάτων (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) στο καύσιμο εξετάστηκαν διεξοδικά. Η βέλτιστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά στους 800°C (~17 mW) παρατηρήθηκε με ανοδικό ηλεκτρόδιο 20% κ.β. Co/CeO₂ και CO₂ ως αέριο τροφοδοσίας. Προσθήκη ανθρακικών αλάτων οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της ισχύος κατά ~30%. Η επίδραση των παραπάνω παραμέτρων στα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά της κυψέλης γίνεται κατανοητή επί τη βάση της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης.

4.1. Επίδραση της σύστασης της ανόδου στην απόδοση της κυψέλης υπό τη ροή Ηλίου (He)

Το Σχήμα 4.1 απεικονίζει την επίδραση της σύστασης της ανόδου (20, 40 και 60 wt.% Co/CeO₂) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 700, 750 και 800 °C, υπό ροή He. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί η φόρτιση 20 wt.% Co κατέδειξε την καλύτερη απόδοση σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν, με αποτέλεσμα μια μέγιστη ισχύ της τάξης των 4.00, 7.15, και 10.45 mW στους 700, 750 και 800 °C, αντίστοιχα. Όσον αφορά τις αναπτυσσόμενες τιμές στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV), παρατηρείται μια σαφή αύξηση των απόλυτων τιμών του OCV με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρείται μια γραμμική εξάρτηση της τάσης της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος που αναπτύχθηκε, υποδηλώνοντας έτσι ότι οι ωμικές απώλειες που αντιστοιχούν στα υλικά της κυψέλης, στις ηλεκτρικές επαφές και στις αντιστάσεις του άνθρακα τροφοδοσίας, είναι η κύρια πηγή πόλωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς αυξάνεται η

Θερμοκρασία λειτουργίας και μειώνεται η φόρτιση του Co, μειώνεται η κλίση των καμπυλών τάσης-ρεύματος έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγόμενης ισχύος.



Σχήμα 4.1 : Επίδραση της σύστασης της ανόδου στην απόδοση της κυψέλης και στη σύνθετη αντίσταση υπό ροή He στους α) 700 °C, β) 750 °C και γ) 800 °C. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη; Ροή He=30 ml/min.

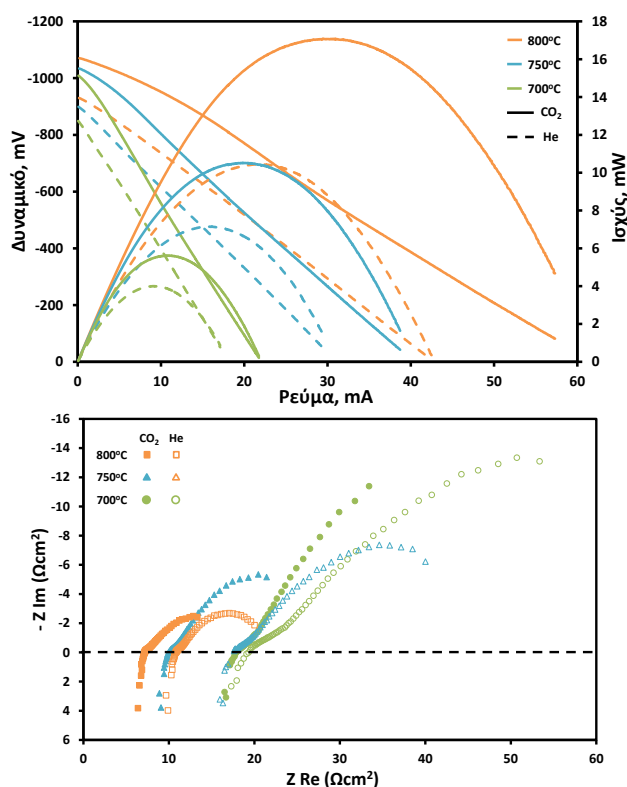
Το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης (AC impedance) σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος στους 700, 750 και 800°C , σε συνθήκες όμοιες με εκείνες του Σχήματος 4.1 φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 4.2. Συγκεκριμένα στους 800°C το ωμικό τμήμα της σύνθετης αντίστασης (ASR) της κυψέλης, ουσιαστικά μειώνεται με μείωση της φόρτισης του Co από 17 Ωcm² στο 60 wt.% σε 11 Ωcm² στο 20 wt.%. Δεδομένου ότι, τόσο η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης καθώς και η ανοδική

και καθοδική ατμόσφαιρα είναι ίδιες σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις, οι αντίστοιχες μεταβολές στα φάσματα σύνθετης αντίστασης αποδίδονται κυρίως στη σύνθεση της ανόδου. Οι τιμές των ψευδο-χωρητικότητων της τάξης των 20 mF αντανakλούν τις τιμές που κυρίως αποδίδονται στην ρόφηση/εκρόφηση και διάχυση των ροφημένων ειδών στην άνοδο, συμπεριλαμβανομένης και της ηλεκτρο-οξειδωσης του λιγνίτη και τον *in situ* σχηματισμό CO στην τριεπιφάνεια (TPB).

4.2. Επίδραση του αερίου τροφοδοσίας (He ή CO₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η επίδραση του φέροντος αερίου (He ή CO₂) στην απόδοση της κυψέλης, χρησιμοποιώντας ως άνοδο 20 wt% Co/CeO₂, στους 700, 750 και 800°C καθώς και το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Τα αποτελέσματα δείχνουν την εμφανή βελτίωση της απόδοσης της κυψέλης στην περίπτωση που ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το CO₂ (+65% στους 800°C), η οποία αντανakλάται και στις υψηλότερες τιμές στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συγκρινόμενο με την περίπτωση τροφοδοσίας He. Η μέγιστη ισχύς που παρατηρήθηκε υπό ροή CO₂ στους 700, 750 και 800°C ήταν 5.62, 10.52 και 17.09 αντίστοιχα ενώ υπό ροή He 4.00, 7.15 και 10.45. Η βελτίωση αυτή μπορεί κυρίως να αποδοθεί στον *in situ* σχηματισμό CO, μέσω της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard (αντίδραση (4.1), και στη μετέπειτα ηλεκτρο-οξειδωση του στην τριεπιφάνεια (αντίδραση (4.2). Το δυναμικό της κυψέλης έχει γραμμική εξάρτηση με το αναπτυσσόμενο ρεύμα, καταδεικνύοντας έτσι τη σημαντική συνεισφορά των ωμικών απωλειών στη συνολική πόλωση της κυψέλης. Επιπλέον, η κλίση των καμπυλών δυναμικού-ρεύματος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και με τη χρήση CO₂ αντί για He ως αέριο τροφοδοσίας, έχοντας ως αποτέλεσμα αύξηση στην απόδοση της κυψέλης. Όσον αφορά το ASR της κυψέλης, μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας από 18 Ωcm² στους 700°C σε 7 Ωcm² στους 800°C υπό ροή CO₂. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση τροφοδοσίας He μόνο που το ASR και η αντιστάσεις του ηλεκτροδίου ήταν πολύ υψηλότερες σε σύγκριση με αυτές του CO₂. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στην παρουσία

περίσσιας CO που σχηματίζεται υπό ροή CO₂, η οποία παρουσιάζει ταχύτερη κινητική ηλεκτρο-οξειδωσης συγκρινόμενο με το στερεό λιγνίτη.

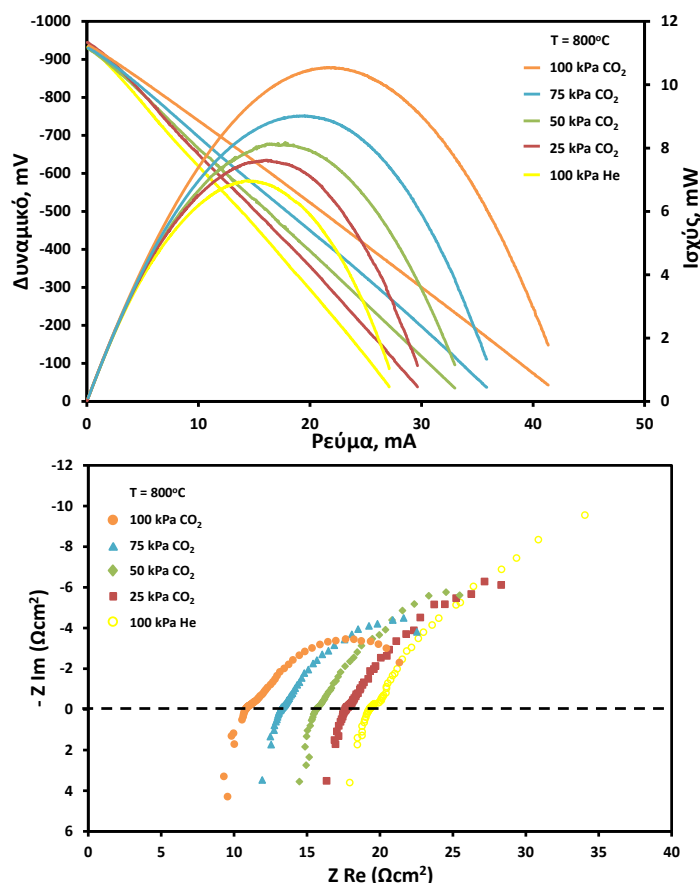


Σχήμα 4.2 : Επίδραση του παράγοντα αεριοποίησης (He ή CO₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη; Αέριο τροφοδοσίας (He ή CO₂) ροή=30 ml/min.

4.3. Επίδραση της συγκέντρωσης του αερίου τροφοδοσίας (CO₂) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Η επίδραση της συγκέντρωσης του CO₂ μελετήθηκε στους 750°C με χρήση της βέλτιστης ανόδου (20 wt.% Co/CeO₂) και παράγοντα αεριοποίησης (CO₂). Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-ρεύματος και ισχύος-ρεύματος της κυψέλης, καθώς και το αντίστοιχο φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂. Η απόδοση της κυψέλης είναι σχεδόν ανάλογη

προς τη συγκέντρωση του CO₂ επιβεβαιώνοντας ξανά τη θετική συμβολή της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard στα χαρακτηριστικά της κυψέλης. Στην περίπτωση τροφοδοσίας 100% CO₂ επιτεύχθηκε μέγιστη ισχύς περίπου 10 mW αντί για ~ 6 mW με 25% CO₂. Όπως φαίνεται επίσης στο σχήμα το ASR εξαρτάται ισχυρά από το αέριο περιβάλλον. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στις μεταβαλλόμενες οξειδο-αναγωγικές συνθήκες του ανοδικού ηλεκτροδίου οι οποίες επηρεάζονται από τον in situ σχηματισμό περίσσιας CO και το παρεχόμενο ηλεκτροχημικό O²⁻, καθώς η συγκέντρωση του CO₂ αυξάνεται (αντίδραση 4.1). Συγκεκριμένα, καθώς η συγκέντρωση του CO₂ μειώνεται, η αντίσταση της κυψέλης αυξάνεται (11 Ωcm² στα 100 kPa CO₂ σε 18 Ωcm² στα 25 kPa CO₂). Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται επίσης για την αντίσταση του ηλεκτροδίου, R_{electrode}, που αποδίδεται στις ανοδικές χημικές, ηλεκτροχημικές και φυσικές διεργασίες (ρόφηση/εκρόφηση, διάχυση). Η R_{electrode} αυξάνεται από 13 Ωcm² στα 100 kPa στα 23 Ωcm² στα 25 kPa CO₂. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψιν το πρόσθετο ποσό του σχηματιζόμενου CO κατά την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂, η οποία με τη σειρά της συμβάλλει σε μείωση των περιορισμών κατά τη μεταφορά μάζας και ταχύτερη κινητική του ηλεκτροδίου.

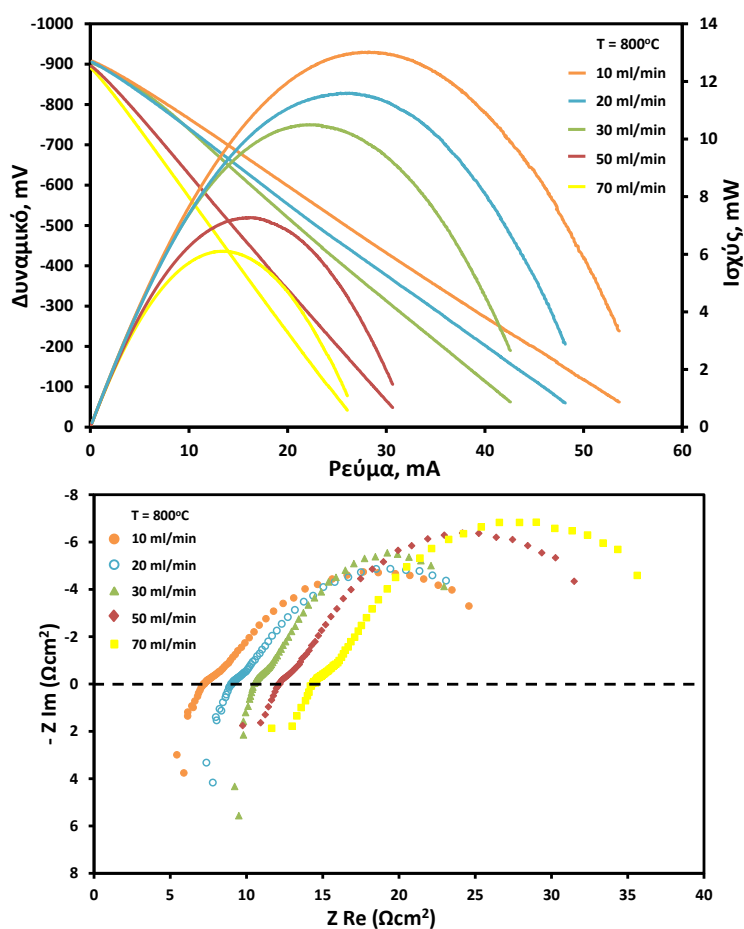


Σχήμα 4.3 : Επίδραση της συγκέντρωσης του αερίου τροφοδοσίας (CO₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, ροή CO₂=30 ml/min.

4.4. Επίδραση της ογκομετρικής παροχής του αερίου τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται η επίδραση της παροχής του αερίου τροφοδοσίας (100% CO₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 750°C και το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Είναι προφανές ότι η απόδοση είναι αντιστρόφως ανάλογη της ροής του αερίου στο θάλαμο της ανόδου. Η βέλτιστη απόδοση επιτεύχθηκε με 10 cm³/min και ήταν ίση με 13 mW. Υπό παρόμοιες συνθήκες και με αύξηση της ροής έως 70 cm³/min ελήφθησαν χαμηλότερες τιμές ισχύος (6.1 mW). Το τελευταίο μπορεί να σχετίζεται με την υψηλότερη χρόνο παραμονής που οδηγεί σε υψηλότερα ποσοστά σχηματισμού CO μέσω της αντιστροφής αντίδρασης Boudouard. Το φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης

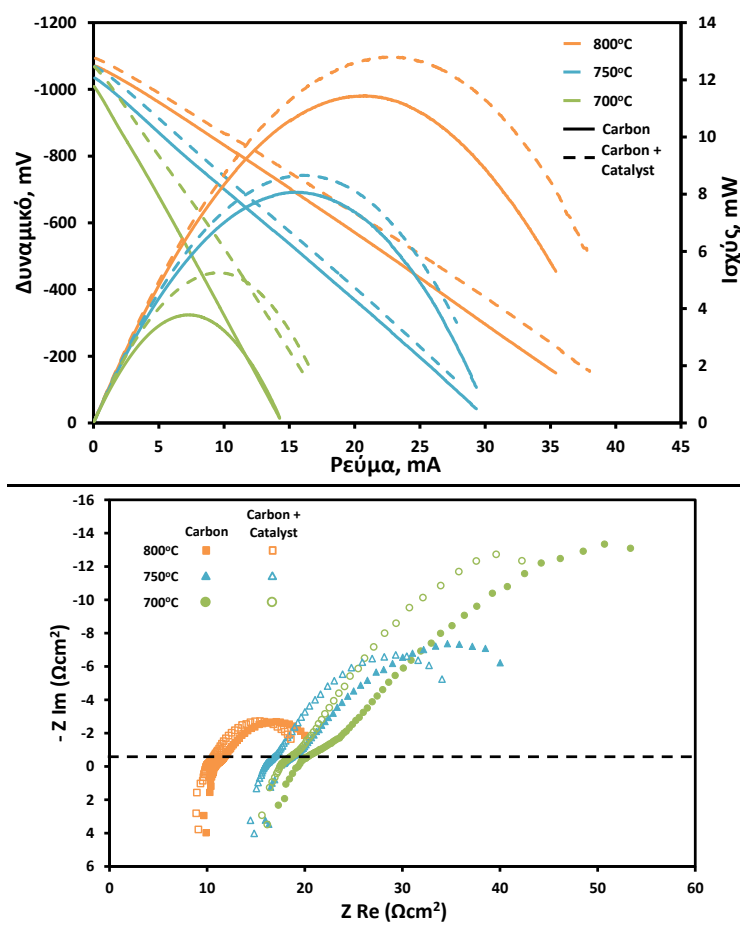
έδειξε ότι η αντίσταση της κυψέλης, αυξήθηκαν σημαντικά με την αύξηση της ροής του αερίου από 7 Ωcm² στα 10 cm³/min σε 14 Ωcm² στα 70 cm³/min. Η αντίσταση του ηλεκτροδίου αυξήθηκε επίσης από 20 Ωcm² στα 10 cm³/min σε 71 Ωcm² στα 70 cm³/min. Αυτές οι μεταβολές στις αντιστάσεις των ηλεκτροδίων κατά την αλλαγή της ροής του αερίου μπορούν να ερμηνευθούν λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της περίσσειας CO στις επιφανειακές/οξειδω-αναγωγικές ιδιότητες της ανόδου και στη βελτιωμένη διάχυση του και στη γρήγορη κινητική της ηλεκτρο-οξειδωσης.



Σχήμα 4.4 : Επίδραση της παροχής του αερίου τροφοδοσίας (CO₂) στην απόδοση της κυψέλης στους 800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, ροή CO₂=10-70 ml/min.

4.5. Επίδραση της προσθήκης καταλύτη υπό τη ροή He στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Καταλύτης 400mg 20% Co/CeO₂ προστέθηκε στα 800 mg λιγνίτη , προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του στην απόδοση της κυψέλης. Το Σχήμα 4.5 απεικονίζει την επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο δυναμικό της κυψέλης, στο αναπτυσσόμενο ρεύμα και ισχύ στους 700, 750 και 800°C υπό ροή He και το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Η έντονη επίδραση της προσθήκης του καταλύτη στο λιγνίτη είναι εμφανής σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα η προσθήκη καταλύτη οδήγησε σε αύξηση 12% της ισχύος στους 800°C, σε σύγκριση με εκείνη που επιτεύχθηκε απουσία αυτών. Επιπλέον, αναπτύσσονται γενικά χαμηλότερες τιμές OCV κατά την παρουσία καταλύτη. Από το φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται ότι η συνολική αντίσταση της κυψέλης μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη καταλύτη στο λιγνίτη. Αυτή η βελτίωση είναι περισσότερο έντονη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, από την μελέτη του φάσματος εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 750 °C είναι προφανές ότι η αντίσταση του ηλεκτροδίου, μειώθηκε από 16,52 Ωcm² σε 15,82 Ωcm² με την προσθήκη του καταλύτη.

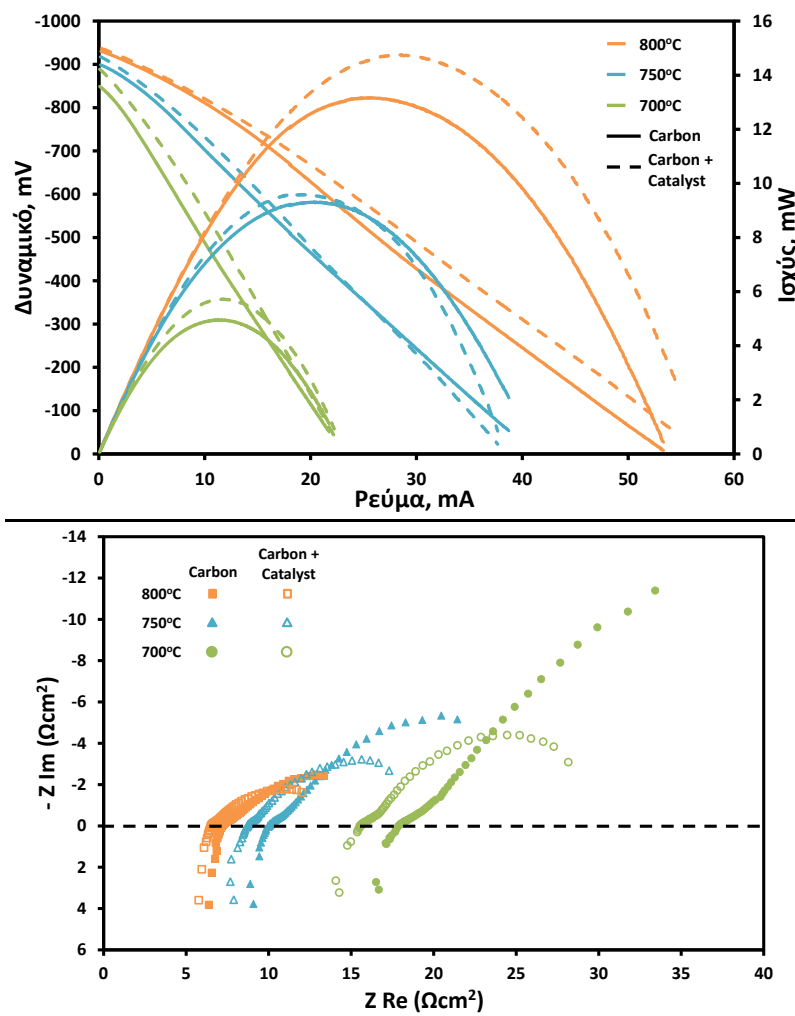


Σχήμα 4.5 : Επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 400mg 20% Co/CeO₂, ροή He=30 ml/min.

4.6. Επίδραση της προσθήκης καταλύτη υπό τη ροή CO₂ στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και στην περίπτωση της προσθήκης καταλύτη 400mg 20% Co/CeO₂ στα 800 mg λιγνίτη , υπό τη ροή CO₂. Το Σχήμα 4.6 απεικονίζει την επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο δυναμικό της κυψέλης, στο αναπτυσσόμενο ρεύμα και ισχύ στους 700, 750 και 800°C υπό ροή CO₂ και το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Η έντονη επίδραση της προσθήκης του καταλύτη στο λιγνίτη είναι εμφανής σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα η προσθήκη καταλύτη οδήγησε σε αύξηση 12.26% της ισχύος στους 800 °C από 13,13mW σε 14,74 mW. Και εδώ αναπτύσσονται γενικά

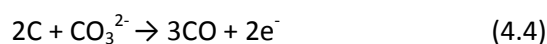
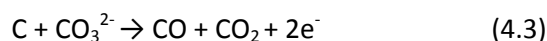
χαμηλότερες τιμές OCV κατά παρουσία καταλύτη. Από το φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται ότι η συνολική αντίσταση της κυψέλης μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη καταλύτη στο λιγνίτη. Επιπρόσθετα, από την μελέτη του φάσματος εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 750 °C είναι προφανές ότι η αντίσταση του ηλεκτροδίου, μειώθηκε από 10,05 Ωcm^2 σε 8,72 Ωcm^2 με την προσθήκη του καταλύτη.

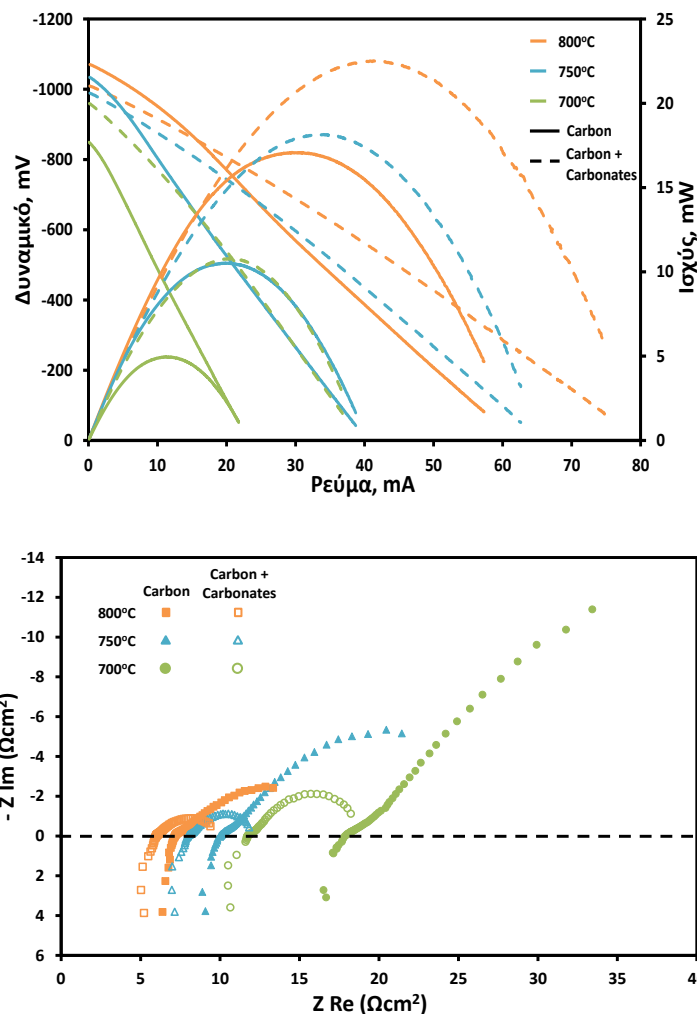


Σχήμα 4.6 : Επίδραση της προσθήκης καταλύτη στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 400mg 20% Co/CeO₂, ροή CO₂=30 ml/min.

4.7. Επίδραση της προσθήκης ευτηκτικού μίγματος ανθρακικών αλάτων στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Ένα ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62 mol% Li₂CO₃ +38 mol% K₂CO₃) αναμίχθηκαν με λιγνίτη σε αναλογία βάρους άνθρακα/ανθρακικών αλάτων 4:1, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των τετηγμένων ανθρακικών αλάτων στην απόδοση της κυψέλης. Το Σχήμα 4.7 απεικονίζει την επίδραση των ανθρακικών αλάτων στο δυναμικό της κυψέλης, στο αναπτυσσόμενο ρεύμα και ισχύ στους 700, 750 και 800 °C υπό ροή CO₂ και το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Η έντονη επίδραση της έγχυσης των ανθρακικών αλάτων στο λιγνίτη είναι εμφανής σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα η προσθήκη των ανθρακικών αλάτων οδήγησε σε αύξηση 32% της ισχύος στους 800°C, σε σύγκριση με εκείνη που επιτεύχθηκε απουσία αυτών. Επιπλέον, αναπτύσσονται γενικά χαμηλότερες τιμές OCV κατά παρουσία ανθρακικών αλάτων. Από το φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται ότι η συνολική αντίσταση της κυψέλης μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη των ανθρακικών αλάτων στο λιγνίτη. Αυτή η βελτίωση είναι περισσότερο έντονη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, από την μελέτη του φάσματος εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 750°C είναι προφανές ότι η αντίσταση του ηλεκτροδίου, μειώθηκε από 11 Ωcm² σε 4 Ωcm² με την προσθήκη των ανθρακικών αλάτων. Είναι ενδιαφέρον ότι η βελτίωση στην απόδοση της κυψέλης με την παρουσία ανθρακικών αλάτων συνοδεύεται από υψηλότερα ποσοστά σχηματισμού CO. Αυτό υποδεικνύει ότι η ευεργετική επίδραση των ανθρακικών μπορεί να αποδοθεί, εκτός από την υψηλή ρευστότητα του λιγνίτη στην πλευρά της ανόδου και επιπλέον στη βελτιωμένη διάχυση, στο επιπλέον ποσό του CO που σχηματίζεται μέσω των αντιδράσεων (4.3) και (4.4) και στη μετέπειτα ηλεκτρο-οξείδωσή του στο TPB.



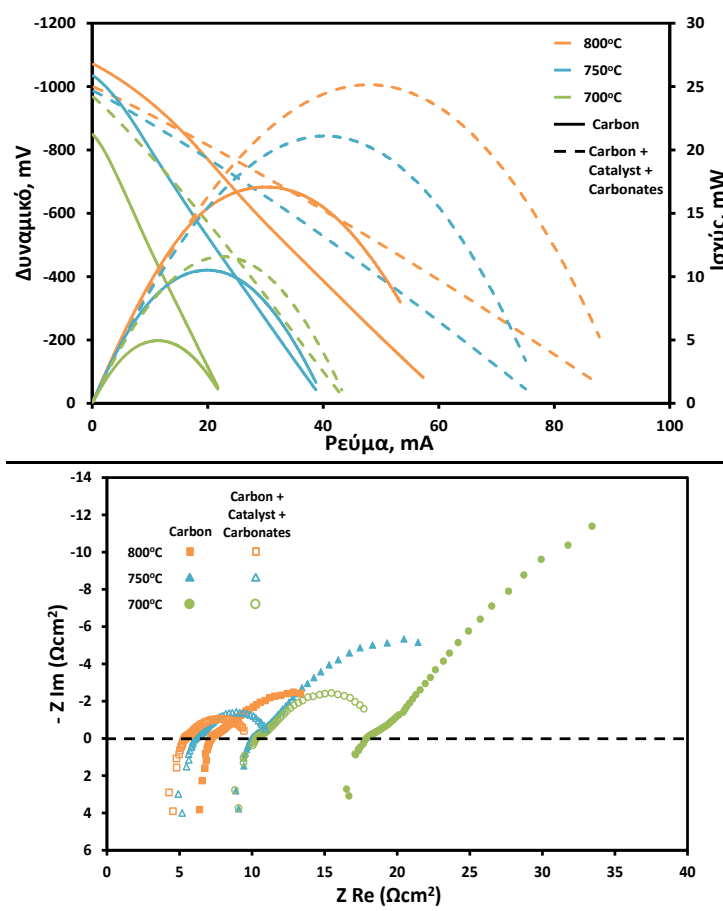


Σχήμα 4.7 : Επίδραση της προσθήκης ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 200mg ανθρακικά άλατα, ροή CO₂=30 ml/min.

4.8. Επίδραση της προσθήκης καταλύτη και ανθρακικών αλάτων υπό τη ροή CO₂ στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Ένα ευτηκτικό μίγμα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου (62 mol% Li₂CO₃ + 38 mol% K₂CO₃) αναμίχθηκαν με λιγνίτη σε αναλογία βάρους άνθρακα/ανθρακικών αλάτων 4:1, σε συνδυασμό με την προσθήκη 400mg καταλύτη 20% Co/CeO₂, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των τετηγμένων ανθρακικών αλάτων σε συνδυασμό με τον καταλύτη στην απόδοση της κυψέλης. Το Σχήμα 4.8 απεικονίζει την επίδραση των ανθρακικών αλάτων στο δυναμικό της

κυψέλης, στο αναπτυσσόμενο ρεύμα και ισχύ στους 700, 750 και 800°C υπό ροή CO₂ και το αντίστοιχο φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Η επίδραση του συνδυασμού καταλύτη και ανθρακικών αλάτων στην αύξηση της ισχύος και στη μείωση των τιμών της OCV είναι ακόμη πιο έντονη απ' ό,τι η προσθήκη τους στο λιγνίτη ξεχωριστά και μάλιστα δρουν αθροιστικά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μια αύξηση της ισχύος της τάξης του 47,3 % στους 800°C, σε σύγκριση με εκείνη που επιτεύχθηκε απουσία αυτών. Από την μελέτη του φάσματος εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στους 800°C είναι προφανές ότι η αντίσταση του ηλεκτροδίου, μειώθηκε από 7,17 Ωcm² σε 5,37 Ωcm² με την προσθήκη των ανθρακικών αλάτων και του καταλύτη.



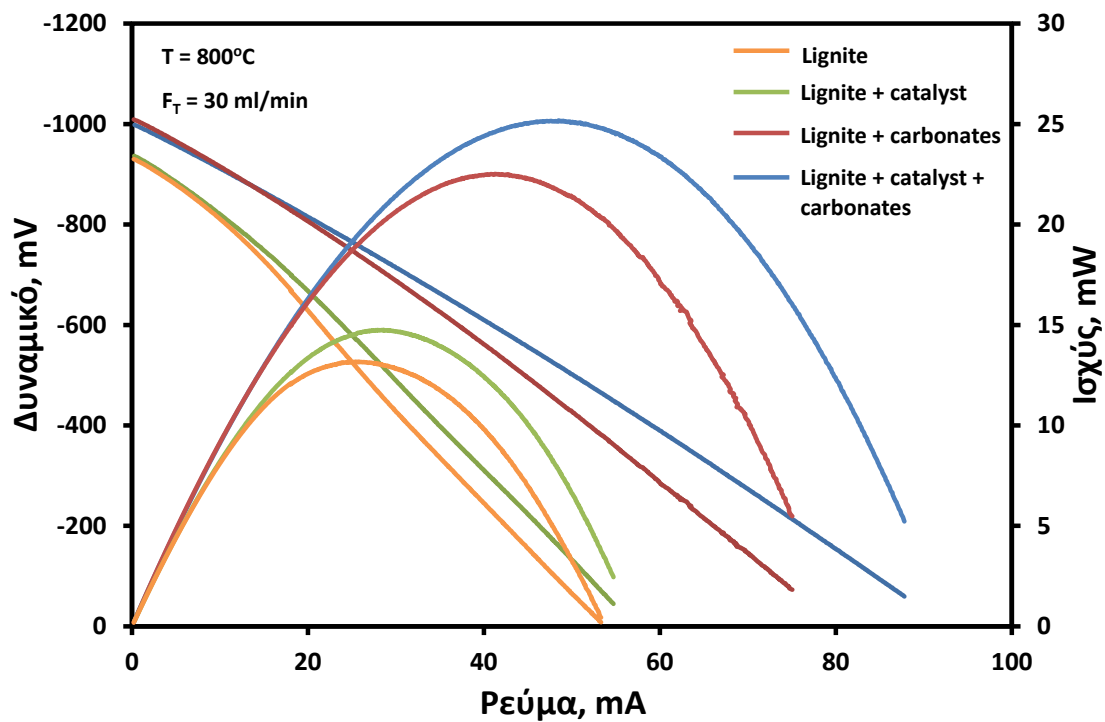
Σχήμα 4.8 : Επίδραση της προσθήκης καταλύτη και ανθρακικών αλάτων στο μίγμα τροφοδοσίας στην απόδοση της κυψέλης στους 700-800 °C και το αντίστοιχο φάσμα σύνθετης αντίστασης. Τροφοδοσία: 800mg λιγνίτη, 200mg ανθρακικά άλατα, 400mg 20% Co/CeO₂ , ροή CO₂=30 ml/min.

Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα-προτάσεις

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα της χρήσης Λιγνίτη ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας άνθρακα. Διερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην απόδοση της κυψέλης, όπως η θερμοκρασία, η σύσταση και παροχή του φέροντος αερίου και η προσθήκη ανθρακικών αλάτων στο καύσιμο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση CO₂ ως φέροντος αερίου σε χαμηλές παροχές οδηγεί σε μεγιστοποίηση της απόδοσης. Επιπρόσθετα, η προσθήκη των ανθρακικών αλάτων οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης έως 32% στους 800°C. Τα αποτελέσματα ερμηνεύονται κυρίως επί τη βάση του επιτόπιου σχηματισμού CO διαμέσου της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard, η οποία ευνοείται σε υψηλές συγκεντρώσεις και χρόνους παραμονής του φέροντος αερίου (CO₂), καθώς και υπό την παρουσία ανθρακικών αλάτων. Το σχηματιζόμενο CO φαίνεται να επηρεάζει θετικά την αντίσταση της κυψέλης, συμβάλλοντας στην βελτίωση της ηλεκτροκινητικής του ηλεκτροδίου όσο και στην έμμεση αντιμετώπιση των αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας που οφείλονται στην περιορισμένη διάχυση του Λιγνίτη στη ενεργή τριεπιφάνεια. Οι αλλαγές αυτές αντανακλώνονται στα χαρακτηριστικά της κυψέλης συντελώντας σε αύξηση της παρατηρούμενης ηλεκτροχημικής απόδοσης. Επιπρόσθετα, η προσθήκη των ανθρακικών αλάτων και καταλύτη οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης έως 47,3% στους 800 °C.

Όσον αφορά περαιτέρω έρευνα για καλύτερη ανάπτυξη των κυψελών άμεσης χρήσης άνθρακα, θα μπορούσε να γίνει μελέτη των δειγμάτων άνθρακα με υπέρυθρη φασματοσκοπία προκειμένου να διερευνηθεί περισσότερο ο μηχανισμός του σχηματισμού CO. Ακόμη μπορεί να μελετηθεί κάποιος άλλος καταλύτης στην άνοδο καθώς και διαφορετικές αναλογίες άνθρακα-καταλύτη, άνθρακα-ανθρακικών αλάτων καθώς και διαφορετική προσθήκη καταλύτη στην πρώτη ύλη του άνθρακα. Τέλος θα μπορούσε να μελετηθεί η ίδια διαδικασία σε State of the Art ηλεκτρολύτη

(της τάξεως 200-500 μm) όπου θα προέκυπταν εμφανώς καλύτερα αποτελέσματα αναλογικά σε όλα τα δείγματα τροφοδοσίας με τις προσθήκες καταλύτη και ανθρακικών αλάτων καθώς και με τον συνδυασμό τους.



Σχήμα 5.1: Συγκριτικό διάγραμμα της προσθήκης καταλύτη ή/και ανθρακικών αλάτων.