



ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ
ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανασκόπηση της εξέλιξης των κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFCs)



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: Τάμπασης Ιωάννης

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κατσαράκης Νικόλαος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια της αναζήτησης νέων μεθόδων παραγωγής ενέργειας υψηλής απόδοσης και φιλικής προς το περιβάλλον, ένα μεγάλο μέρος των ερευνητικών δραστηριοτήτων σε διεθνή κλίμακα έχει στραφεί στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των κελίων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells). Λόγω της φιλικότητάς τους προς το περιβάλλον τα SOFCs μπορεί να εισαχθούν για χρήση και σε αστικές περιοχές, όπου παράλληλα με την παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια, είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί και η εκλυόμενη θερμική ενέργεια για θέρμανση χώρων, αυξάνοντας συνολικά την αποτελεσματικότητά τους. Στην παρούσα εργασία αναφέρεται η εξέλιξη των κυψελών καυσίμων στερεών οξειδίων.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται οι κυψέλες καυσίμου. Γίνεται μια εισαγωγή στην ιστορική αναδρομή τους, εξηγείται η δομή τους και οι αρχές λειτουργίας τους. Γίνεται μια προσπάθεια για μια περιγραφή των κύριων κατηγοριών κυψελών καυσίμου και των ιδιοτήτων κάθε μιας από αυτές, αναφέρονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους. Το κεφάλαιο αυτό κλείνει με τις εφαρμογές τους στα μέσα μεταφοράς σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και τις εμπορικές τους εφαρμογές.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στους στερεούς ηλεκτρολύτες όσον αφορά τη δομή τους και τους τύπους που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες στερεών οξειδίων.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται εν συντομία τα κεραμικά υλικά που είναι τα βασικά υλικά κατασκευής στις κυψέλες στερεών οξειδίων καθώς και μέθοδοι παρασκευής τους .

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής αναφορά των SOFC. Κάθε τμήμα των κυψελών SOFC αναλύεται ξεχωριστά. Αφού εξηγούνται οι κύριες δομές συστοιχιών SOFC περιγράφονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους . Στις υπόλοιπες ενότητες του κεφαλαίου αυτού αναλύονται οι φυσικές ,ηλεκτρικές ,χημικές ,ηλεκτροχημικές των ανόδων και καθόδων διασυνδεδετικών και επισφραγιστικών για κυψέλες SOFC. Τέλος κλείνει με τις εφαρμογές των SOFC και μια μελλοντική πρόταση.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	Κυψέλες καυσίμου	
1.1	Εισαγωγή.....	5
1.2	Ιστορική Αναδρομή	5
1.3	Αρχές λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.....	7
1.4	Είδη κυψελών καυσίμου	8
1.5	Τροφοδοσία κυψελών καυσίμου.....	10
1.5.1	Μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου.....	10
1.5.2	Μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου	11
1.6	Βαθμός απόδοσης και παραγωγή ενέργειας σε μια κυψέλη καυσίμου.....	13
1.7	Συνοπτική παρουσίαση πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων των κυψελών καυσίμου.....	15
1.8	Νόμος του Nernst.....	16
1.9	Εφαρμογές κυψελών καυσίμου.....	16
1.9.1	Εφαρμογές στα μέσα μεταφοράς	18
1.9.2	Εφαρμογές για οικιστική και προσωπική χρήση.....	20
1.9.3	Εφαρμογές σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.....	21
1.9.4	Εμπορικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου.....	22
2.	Στερεοί ηλεκτρολύτες	
2.1	Μηχανισμοί ιόντων στους στερεούς ηλεκτρολύτες.....	24
2.2	Ταξινόμηση στερεών ηλεκτρολυτών.....	26
2.3	Στερεοί ηλεκτρολύτες για χρήση σε SOFC.....	27
2.3.1	Ζιρκόνια σταθεροποιημένη με υτρία (YSZ).....	28
2.3.2	Ζιρκόνια σταθεροποιημένη με σκάνδια.....	28
2.3.3	Ηλεκτρολύτες δημητρίας περοβσκίτων.....	29
2.4	Φαινόμενα Spillover-Backspillover.....	30
3.	Κεραμικά υλικά	34
3.1	Εισαγωγή.....	34
3.2	Η μέθοδος Spray drying.....	35
3.3	Η μέθοδος συγκαταβύθισης.....	36
3.4	Διαφορική θερμική και θερμοβαρυμετρική ανάλυση(DTA/TG).....	37
3.5	Κατανομή μεγέθους σωματιδίων-άλεση	38
4.	Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου	39
4.1	Εισαγωγή.....	39
4.2	Ιστορικό υπόβαθρο των κεραμικών κυψελών.....	39
4.3	Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων....	41
4.4	Χαρακτηριστικά σύγχρονης SOFC.....	43
4.5	Τύποι συστοιχιών της SOFC.....	45
4.5.1	Συστοιχίες σωληνωτής γεωμετρίας.....	46
4.5.2	Συστοιχίες επίπεδης γεωμετρίας.....	47
4.6	Ηλεκτρόδια.....	48
4.6.1	Άνοδος.....	49
4.6.2	Κάθοδος.....	52
4.7	Διασυνδεδετικά υλικά.....	55

4.7.1	Κεραμικά διασυνδετικά.....	55
4.7.2	Μεταλλικά διασυνδετικά.....	56
4.8	Υλικά επισφράγισης.....	58
4.9	Εφαρμογές.....	60
4.10	Μελλοντικές εφαρμογές –Προτάσεις.....	63

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

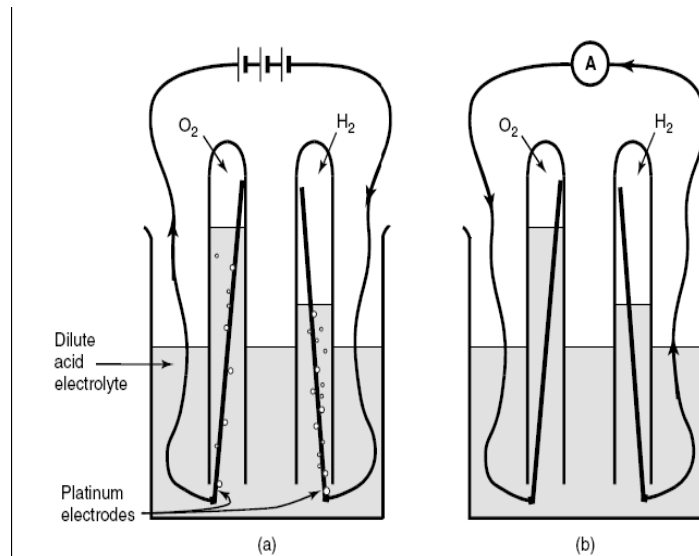
Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που μετατρέπουν την ελεύθερη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απ' ευθείας σε ηλεκτρική. Η βασική δομή μίας κυψέλης καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, υγρό ή στερεό, σε επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό ηλεκτρόδιο. Σε αυτά τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούνται αέρια έτσι ώστε να πραγματοποιείται αντίδραση οξειδωσης στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Από τις δύο αυτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταναλώνεται στο εξωτερικό κύκλωμα.

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου μπορεί να παρομοιαστεί σε αρκετά σημεία με τη λειτουργία μίας κλασσικής μπαταρίας. Τα δύο συστήματα όμως έχουν θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ τους. Η μπαταρία λειτουργεί σαν αποθήκη ενέργειας, παράγοντας ενέργεια μέχρι να εξαντληθούν τα αντιδρώντα που είναι αποθηκευμένα μέσα στο σώμα της μπαταρίας (αποφόρτιση). Για να συνεχίσει να λειτουργεί πρέπει να αντικατασταθούν τα αντιδρώντα ή αν είναι δυνατόν να αναγεννηθούν μέσω επαναφόρτισης. Αντίθετα, στις κυψέλες καυσίμου, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συνεχίζουν να πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια για όσο χρόνο τροφοδοτούμε αέρια σε αυτά.

Εκτός από την δυνατότητα παραγωγής ενέργειας, με πολλά περιβαλλοντικά αλλά και λειτουργικά οφέλη όπως γίνει φανερό στη συνέχεια, οι κυψέλες καυσίμου δίνουν την δυνατότητα συμπαραγωγής χρήσιμων ή άλλων παροχών, όπως π.χ. ζεστό νερό, ταυτόχρονα με την παραγωγή ενέργειας. [1-3]

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Το 1839 ο Sir William Grove ανέπτυξε την πρώτη κυψέλη καυσίμου στην Αγγλία (Johnson Matthey, 2007). Ο Grove πίστευε ότι αφού είναι δυνατόν να διαχωριστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτρόλυση), τότε η αντίστροφη διαδικασία αντιδρώντας το οξυγόνο με το υδρογόνο και παράγοντας ηλεκτρισμό πρέπει να είναι επίσης εφικτή. Για να δοκιμάσει αυτή τη θεωρία, τοποθέτησε δύο λωρίδες πλατίνας σε χωριστές σφραγισμένες φιάλες, το ένα περιείχε υδρογόνο και το άλλο οξυγόνο. Όταν τα δοχεία αυτά ήταν βυθισμένα σε αραιό θειικό οξύ, ένα ηλεκτρικό ρεύμα άρχισε να ρέει ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και να παράγεται νερό στις φιάλες αερίου. Για να αυξήσει την ηλεκτρική τάση που παράγεται, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά, έτσι ώστε να κατασκευάσει αυτό που εκείνος ονόμασε ως «μπαταρία αερίων». Οι χημικοί Ludwig Mond και Charles Langer επινόησαν τον όρο «κυψέλη καυσίμου» το 1889, καθώς προσπαθούσαν να κατασκευάσουν την πρώτη συγκεκριμένη συσκευή χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα και βιομηχανικά αέρια του άνθρακα. Επιστήμονες και μηχανικοί σύντομα κατάλαβαν ότι θα έπρεπε να ξεπεραστούν πολλά εμπόδια, ώστε αυτή η νέα τεχνολογία να είναι εμπορικά διαθέσιμη. Μέχρι το τέλος του 19ου αιώνα, ο κινητήρας εσωτερικής καύσης ήταν στο επίκεντρο και η εκτεταμένη εκμετάλλευση των ορυκτών καυσίμων απομάκρυνε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας από τις κυψέλες καυσίμου



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση της διάταξης του Sir William Grove (α) Η ηλεκτρόλυση του νερού. Το νερό διασπάται σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος.(β) Ροή ηλεκτρικού ρεύματος-Το οξυγόνο και το υδρογόνο επανενώνονται(τα βέλη στο σχήμα αναπαριστούν τη ροή των ηλεκτρονίων από το – στο +). [1-3]

Το επόμενο μεγάλο κεφάλαιο στην ιστορία των κυψελών καυσίμου γράφτηκε από το μηχανικό, Δρ Thomas Francis Bacon, στο Πανεπιστήμιο του Cambridge της Αγγλίας. Το 1932, ο Bacon επανέφερε στο προσκήνιο την κυψέλη που είχαν αναπτύξει οι Mond και Langer, εφαρμόζοντας διάφορες τροποποιήσεις στο αρχικό σχέδιο. Αυτές συμπεριλάμβαναν την αντικατάσταση των ηλεκτροδίων πλατίνας με νικελίου γάζας που είναι λιγότερο δαπανηρά. Επίσης, αντικατέστησε τους ηλεκτρολύτες θειικού οξέως με αλκαλικό υδροξείδιο του καλίου, μια ουσία λιγότερο διαβρωτική για τα ηλεκτρόδια .

Αυτή η συσκευή η οποία ονομάστηκε «Κυψέλη Bacon», ήταν στην ουσία η πρώτη αλκαλική κυψέλη καυσίμου(AFC). Θα περάσουν άλλα 27 χρόνια έως ότου ο Bacon θα μπορέσει να υλοποιήσει μια πραγματικά λειτουργική κυψέλη καυσίμου. Το 1959, ο Bacon θα παρουσιάσει μια κυψέλη καυσίμου ικανή να παράγει 6kW ηλεκτρική ισχύ (σχήμα 1.2). Επίσης, στο τέλος του 1959 ο Harry Karl Ihrig κατασκεύασε το πρώτο όχημα-κυψελών καυσίμου με ικανότητα υποδύναμης 20hp (15kW).



Σχήμα 1.2: Ο Bacon με την κυψέλη καυσίμου των 6kW.

Στο πιο πρόσφατο παρελθόν και ξεκινώντας από τα μέσα της δεκαετίας του 50 και τις αρχές της δεκαετίας του 60 έχουμε την εμφάνιση ενός ζωηρού ενδιαφέροντος για την κυψέλη καυσίμου. Η NASA έψαχνε έναν τρόπο για να τροφοδοτήσει μια σειρά από επικείμενες διαστημικές πτήσεις. Η χρησιμοποίηση μπαταριών για την τροφοδοσία είχε ήδη αποκλειστεί λόγω του πολύ μεγάλου βάρους. Η ηλιακή ενέργεια ήταν υπερβολικά ακριβή για εκείνη την εποχή και η 16 πυρηνική ενέργεια ήταν αρκετά επικίνδυνη. Έτσι, στην αναζήτηση της NASA για εναλλακτικό τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, η κυψέλη καυσίμου κρίνεται ως μια πιθανή λύση. Η NASA ξεκινάει την χρηματοδότηση ερευνών για την ανάπτυξη πρακτικά εφαρμόσιμων κυψελών καυσίμου που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν κατά τη διάρκεια των διαστημικών πτήσεων. Αυτές οι έρευνες καρποφορούν τελικά με την κατασκευή της πρώτης κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC). Με αποτέλεσμα τα διαστημικά προγράμματα Gemini, Apollo και Spacelab να χρησιμοποιήσουν κυψέλες καυσίμου. Κατά τη διάρκεια τώρα της δεκαετίας του 70, η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου αρχίζει να αναπτύσσεται κυρίως για συστήματα στη γη. Το πετρελαϊκό εμπόριο του 1973 και του 1979 έδωσε ώθηση στην ερευνητική προσπάθεια για τις κυψέλες καυσίμου, καθώς οι Η.Π.Α και οι ευρωπαϊκές χώρες έψαχναν τρόπο ώστε να είναι λιγότερο εξαρτημένες από εισαγωγές πετρελαίου. Μια σειρά από εταιρείες και κυβερνητικές οργανώσεις ξεκίνησαν σοβαρή έρευνα για την υπέρβαση των εμποδίων ώστε να υπάρξει εμπορική εκμετάλλευση των κυψελών καυσίμου. Καθ' όλη τη δεκαετία του 1970 και του 1980, όλη η ερευνητική προσπάθεια ήταν αφοσιωμένη στην ανάπτυξη των υλικών που χρειάζονται, προσδιορίζοντας τη βέλτιστη πηγή καυσίμου και μειώνοντας δραστικά το κόστος της τεχνολογίας αυτής. Κατά τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μεγάλα τεχνικά άλματα με αποτέλεσμα οι κυψέλες καυσίμου να αρχίζουν να έχουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο πλέον εύρος.[1-3]

1.3 ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η λειτουργία των κυψελών καυσίμου βασίζεται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια του συστήματος και στην συνεπαγόμενη από αυτές μεταφορά φορτίου. Σχηματικά η διάταξη μίας κυψέλης καυσίμου φαίνεται στο σχήμα 1.3.1 και αφορά κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιεί σαν καύσιμο υδρογόνο. Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται το υδρογόνο, το οποίο απορροφάται στην περιοχή που συναντώνται οι τρεις φάσεις της ανόδου (ηλεκτρολύτης, καταλύτης, αέρια φάση) και ονομάζεται όριο τριών φάσεων. Η ανοδική ημιαντίδραση είναι:



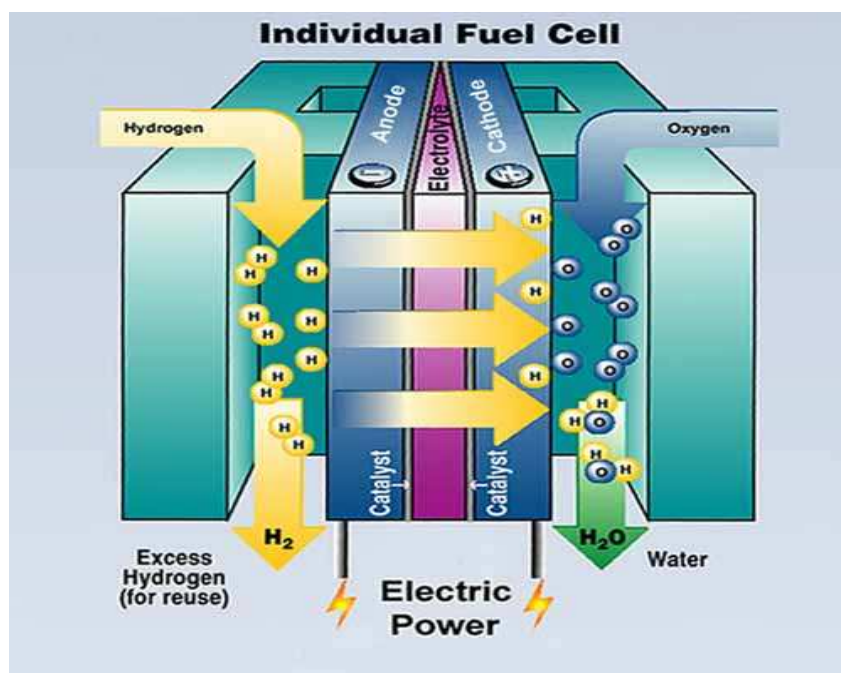
Σαν αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ρόφησης, ηλεκτρόνια κατευθύνονται από το ανοδικό προς το καθοδικό ηλεκτρόδιο, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση ρόφησης του οξυγόνου στην κάθοδο. Η καθοδική ημιαντίδραση είναι:



Στην συνέχεια τα ιόντα οξυγόνου άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου και αντιδρούν με τα ροφημένα ιόντα υδρογόνου. Έτσι παράγεται νερό το οποίο εκροφάται δημιουργώντας νέες θέσεις ρόφησης καυσίμου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όσο χρόνο τροφοδοτούμε αέρια στα δύο ηλεκτρόδια. Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση στα δύο ηλεκτρόδια είναι:



και αφορά περίπτωση κυψέλης καυσίμου που χρησιμοποιεί ηλεκτρολύτη που άγει ιόντα οξυγόνου O^{2-} .



Σχήμα 1.3: Αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου.[4]

Κυψέλες που χρησιμοποιούν άλλα καύσιμα, π.χ. μεθάνιο λειτουργούν ανάλογα αλλά με ελαφρώς πολυπλοκότερες αντιδράσεις, επί παραδείγματι in situ αναμόρφωση του μεθανίου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα και στη συνέχεια ηλεκτροχημική καύση αυτών των προϊόντων στην περίπτωση των SOFC. Θεωρητικά κάθε ουσία ή ένωση που μπορεί να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο σε μία κυψέλη καυσίμου και κάθε ουσία ή ένωση που μπορεί να αναχθεί ηλεκτροχημικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν οξειδωτικό μέσο. [5]

1.4 ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου διακρίνονται κυρίως ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν.

Έτσι έχουμε:

- I. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC ή PFEC)
- II. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)
- III. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)
- IV. Κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων (MCFC)
- V. Κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC)

Επίσης, μπορούν να διακριθούν και με βάση το καύσιμο που χρησιμοποιούν:

- I. Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC) ή Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας κάποια αλκοόλη (π.χ. μεθανόλη) χωρίς επεξεργασία. Συνήθως είναι PEMFC.

II. Direct Carbon Fuel Cell(DCFC). Είναι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν απ' ευθείας άνθρακα σαν καύσιμο στην άνοδο χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αεριοποίησης. Μπορεί να είναι SOFC, MCFC ή AFC. Τέτοιου τύπου κυψέλες θεωρητικά μπορούν να φτάσουν σε υψηλές αποδόσεις αλλά υπάρχουν διάφορα πρακτικά προβλήματα.

Ακόμη, ένας άλλος τρόπος διάκρισης των κυψελών καυσίμου είναι με βάση τη θερμοκρασία λειτουργίας.

I. Χαμηλής θερμοκρασίας: είναι οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου(AFC), οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων(PEMFC) και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης(DMFC).

II. Μεσαίας θερμοκρασίας: είναι οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος(PAFC).

III. Υψηλής θερμοκρασίας: είναι οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων(SOFC) και οι κυψέλες καυσίμου τήγματος ανθρακικών αλάτων(MCFC).

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκεντρωτικά τα γενικά χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.[6]

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Ενυδατωμένη μεμβράνη από πολυμερές που επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων	KOH σε πίνακα από αμίαντο	Υγρό φωσφορικό οξύ μέσα σε SiC	Υγρό λειωμένο ανθρακικό άλας σε LiAlO ₂	Κεραμικός
Ηλεκτρόδια	Από άνθρακα	Από στοιχεία μετάπτωσης	Άνθρακας	Νικέλιο + οξείδια του νικελίου	Κεραμικά (μείγμα με μέταλλο
Καταλύτης	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Λευκόχρυσος	Όμοια με ηλεκτρόδια	Όμοια με ηλεκτρόδια
Εσωτερικοί σύνδεσμοι	Από άνθρακα ή μεταλλικοί	Μεταλλικοί	Γραφίτης	Ανοξειδωτος Χάλυβας ή νικέλιο	Νικέλιο, κεραμικοί ή χαλύβδινοι
Θερμοκρασία λειτουργίας	40-80°C	65-220°C	205°C	650°C	600-1000°C
Ιόντα	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ₂ ⁻
Εξωτερικός Reformer	Ναι	Ναι	Ναι	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα	Όχι. Μόνο σε μερικά καύσιμα
Εξωτερική μετατροπή σε υδρογόνο (Water Gas Shift Reaction)	Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO	Ναι + καθαρισμός για απομάκρυνση του CO και CO ₂	Ναι	Όχι	Όχι

Κύρια μέρη Κυψέλης	Με βάση άνθρακα	Με βάση άνθρακα	Με βάση γραφίτη	Από ανοξείδωτα υλικά	Κεραμικά
Διαχείριση Νερού	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	Εξατμιζόμενο	αέριο	Αέριο
Διαχείριση Θερμότητας	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό	Επεξεργασία καυσίμου + βοήθεια στην κυκλοφορία του ηλεκτρολύτη	Επεξεργασία καυσίμου + αποβολή σε υγρό ψυκτικό ή παραγωγή ατμού	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση	Επεξεργασία καυσίμου + εσωτερική διαμόρφωση

1.5 ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Στις προηγούμενες ενότητες συζητήθηκε η επιστήμη και η τεχνολογία που αφορά την κατασκευή και λειτουργία των κυψελών καυσίμου. Εκτός όμως από την απόδοση των κυψελών καυσίμου και τις συνθήκες και τα υλικά που οδηγούν σε βέλτιστη λειτουργία, ένα μεγάλο πρόβλημα και ταυτόχρονα μία μεγάλη πρόκληση για τη μετάβαση από την τεχνολογία παραγωγής ενέργειας με χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης στην παραγωγή ενέργειας με κυψέλες καυσίμου είναι η απρόσκοπτη, εύκολη και οικονομική τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου με τα κατάλληλα καύσιμα. Με τον όρο τροφοδοσία εννοούμε τον πλήρη κύκλο παραγωγής, μεταφοράς, αποθήκευσης και διανομής των καυσίμων που είναι κατάλληλα για χρήση σε κυψέλες καυσίμου, με τρόπο ασφαλή, γρήγορο, αποτελεσματικό και οικονομικό.

Το προτιμητέο καύσιμο για τα περισσότερα είδη κυψελών καυσίμου είναι το υδρογόνο, το οποίο δεν είναι άμεσα διαθέσιμο σε στοιχειακή μορφή. Ως εκ τούτου, για τη χρήση του σε κυψέλες καυσίμου, πρέπει να παραχθεί από άλλες πηγές και να μεταφερθεί στην τοποθεσία χρήσης του, ή αν αυτό είναι δυνατό να παραχθεί επιτόπου. Στην περίπτωση των κινητών πηγών ενέργειας (π.χ. κινητήρες κυψελών καυσίμου σε οχήματα) το υδρογόνο πρέπει να παράγεται κεντρικά και στην συνέχεια να διαχέεται στο σύστημα διανομής, καταλήγοντας στους τελικούς χρήστες. Αν η πηγή ενέργειας είναι σταθερή (π.χ. σταθμός παραγωγής ενέργειας κυψελών καυσίμου) τότε αρκεί η εγκατάσταση να είναι συνδεδεμένη με επίγειο δίκτυο διανομής καυσίμου.

1.5.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Η απλούστερες μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι χημικές μέθοδοι που αφορούν αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων όπως το φυσικό αέριο, ή ακόμα και το πετρέλαιο και αναμόρφωση ενώσεων εύκολα προσβάσιμων στην χημική βιομηχανία, όπως αμμωνία ή αιθανόλη, σε καταλυτικούς αντιδραστήρες. Μία πολλά υποσχόμενη μέθοδος είναι η αναμόρφωση βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων, ενώ σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να είναι συμφέρουσα ηλεκτροχημική παραγωγή υδρογόνου από ηλεκτρόλυση του νερού. Τελευταία έχει αρχίσει και αναπτύσσεται η παραγωγή υδρογόνου με βιολογικές μεθόδους. Η τελευταία μέθοδος κάνει χρήση βιολογικών μεθόδων, όπως βακτηρίων ή

φωτοσυνθετικών οργανισμών, για την αποδόμηση υδρογονανθράκων, συνήθως ευρισκόμενων σε απόβλητα, για την παραγωγή υδρογόνου.

1.5.2 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Σε συστήματα μικρής ισχύος ή διακοπτόμενης λειτουργίας, όπως οχήματα ή φορητές συσκευές, είναι απαραίτητη η αποθήκευση του καυσίμου και η χρήση του ανάλογα με τις εκάστοτες ανάγκες. Επίσης, η αποθήκευση του υδρογόνου είναι απαραίτητη στην περίπτωση που η παραγωγή υδρογόνου είναι αποτέλεσμα μετατροπής οποιασδήποτε μορφής ενέργειας σε χημική (π.χ. παραγωγή υδρογόνου από αιολικά πάρκα ή φωτοβολταϊκά συστήματα).

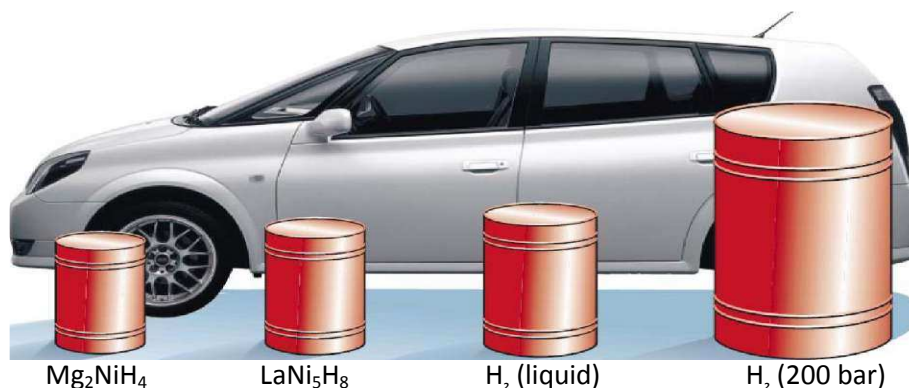
Η βενζίνη και το πετρέλαιο ντίζελ που χρησιμοποιούνται σήμερα για την κίνηση των οχημάτων με μηχανή εσωτερικής καύσης είναι καύσιμα με μεγάλη πυκνότητα ενέργειας (ενέργεια ανά όγκο) στην φυσική τους κατάσταση, σε θερμοκρασίες και πιέσεις κοντά σε αυτές στις οποίες λειτουργεί ο άνθρωπος. Το υδρογόνο, παρ' ότι έχει περίπου τριπλάσια ειδική ενέργεια (ενέργεια ανά βάρος) έχει εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα οδηγώντας έτσι σε πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας. Ακόμα και αν ψυχθεί στους 22K και συμπιεστεί η πυκνότητα που παραμένει σχετικά χαμηλή, περίπου 71 kg/m^3 , στην οποία περίπτωση όμως εγείρονται ζητήματα ασφαλείας και αποδοτικότητας σχετικά με την μεταφορά και αποθήκευση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ένα τυπικό δοχείο καυσίμου (ρεζερβουάρ) αυτοκινήτου, της τάξης των 50-60 λίτρων, το οποίο παρέχει αυτονομία πάνω από 500 χιλιόμετρα, χρησιμοποιώντας ως καύσιμο βενζίνη. Το ίδιο ρεζερβουάρ με χρήση υδρογόνου σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία δωματίου θα παρείχε αυτονομία μικρότερη από 100 μέτρα.

Μία πιθανή λύση στο πρόβλημα είναι η χρήση δοχείων συμπιεσμένου υδρογόνου, με τρόπο παρόμοιο με τον οποίο αποθηκεύεται και διανέμεται σήμερα το υδρογόνο για πλήθος βιομηχανικών, ερευνητικών και εκπαιδευτικών εφαρμογών. Το κοινότερο δοχείο είναι κράμα χάλυβα το οποίο είναι ικανό να αποθηκεύσει υδρογόνο μέχρι τα 200 bar ενώ η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών έχει οδηγήσει στην κατασκευή δοχείων με εσωτερική επένδυση πλέγματος ινών άνθρακα. Τα δοχεία αυτά φέρουν εσωτερικά μήτρα ρητινών ενισχυμένη με ίνες άνθρακα, για την ενίσχυση του σώματος του μεταλλικού δοχείου, και ο σχεδιασμός τους είναι τέτοιος που σε περίπτωση αστοχίας, λόγω ελαστικότητας, το δοχείο σχίζεται αντί να εκραγεί.

Η υψηλή πίεση στα δοχεία προβάλλει μεγάλες απαιτήσεις σχετικά με την ασφάλεια των δοχείων αυτών. Το υδρογόνο είναι πολύ μικρό και ευκίνητο μόριο οπότε μπορεί και διαχέεται σε υλικά που είναι αδιαπέραστα σε άλλα αέρια. Η διάχυση υδρογόνου στο σώμα των μετάλλων από τα οποία μπορεί να αποτελείται το δοχείο αποθήκευσης είναι δυνατόν να επηρεάσει σημαντικά τις μηχανικές του ιδιότητες. Ένα συχνό φαινόμενο είναι η δημιουργία φυσαλίδων από συσσώρευση υδρογόνου στο μέταλλο ή η αντίδραση του υδρογόνου με τον άνθρακα (στην περίπτωση των χαλύβων) με αποτέλεσμα την δημιουργία κενών που λειτουργούν σαν συγκεντρωτές τάσης με αποτέλεσμα τη μηχανική αστοχία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψαθυροποίηση υδρογόνου και οι κύριοι τρόποι αντιμετώπισης του είναι η χρήση σύνθετων υλικών ή χάλυβα με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο που εμποδίζουν την διάχυση και αντίδραση του υδρογόνου.

Ένας τρόπος για να αυξηθεί η αποδοτικότητα της αποθήκευσης σε δοχεία είναι η αποθήκευση του υδρογόνου σε κρυογενική μορφή, σαν υγροποιημένο αέριο σε θερμοκρασία 22 K. Τα δοχεία που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι τύπου Dewar, πολλαπλά ενισχυμένα, για αντίσταση και στις μηχανικές τάσεις αλλά και στην μεταφορά θερμότητας προς το αποθηκευμένο υδρογόνο. Ένα από τα σημαντικότερα

προβλήματα αυτής της προσέγγισης αποθήκευσης είναι η πολύ υψηλή ενέργεια που απαιτείται για την υγροποίηση του υδρογόνου.



Σχήμα 1.5: Όγκος δοχείου υδρογόνου που απαιτείται για την κάλυψη της τυπικής εμβέλειας ενός επιβατικού αυτοκινήτου, αποθηκευμένου με διάφορους τρόπους. [7]

Τα υδρίδια μετάλλων και αλκαλίων προσφέρουν μία πιθανή λύση στο πρόβλημα της αποθήκευσης του υδρογόνου. Σε αυτή την περίπτωση το υδρογόνο αποτελεί μέρος μίας ένωσης, η οποία φέρεται σε στερεή ή υγρή μήτρα. Υπό ελεγχόμενες συνθήκες, με χημική αντίδραση ή παροχή θερμότητας στο σύστημα, το υδρίδιο αντιδρά απελευθερώνοντας υδρογόνο, το οποίο είναι έτοιμο να καταναλωθεί στο σύστημα. Τα υδρίδια αυτά μπορεί να είναι μεταλλικά υδρίδια, με πιο γνωστό παράδειγμα το υδρίδιο νικελίου-μετάλλου (NiMH) ή υδρίδια αλκαλίων όπως το NaBH_4 . Η χρήση υδριδίων προσφέρει μια από τις πιο ευνοϊκές λύσεις στο πρόβλημα της αποθήκευσης υδρογόνου από την άποψη της ογκομετρικής αποτελεσματικότητας, καθώς απαιτείται συγκριτικά χαμηλότερος όγκος υδριδίου-μήτρας για την αποθήκευση 1 kg υδρογόνου συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Επίσης η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά πιο ασφαλής, συγκριτικά με το υγρό ή συμπιεσμένο υδρογόνο.

Ανάλογα με το υδρίδιο που χρησιμοποιείται, μετάλλου ή αλκαλίου, η αντίδραση μπορεί ή εξώθερμη, οπότε το σύστημα πρέπει να σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να προσφέρεται ή να απάγεται θερμότητα. Στο σχήμα 1.5 φαίνεται ο όγκος του δοχείου που απαιτείται για την αποθήκευση 4kg υδρογόνου, που θεωρείται ότι είναι η ποσότητα υδρογόνου που απαιτείται για να καλύψει την τυπική εμβέλεια των 400km ενός σύγχρονου πετρελαιοκίνητου αυτοκινήτου.

Η πιο σύγχρονη και πολλά υποσχόμενη μέθοδος αποθήκευσης υδρογόνου είναι η αποθήκευση σε νανοδομημένες μορφές του άνθρακα, όπως νανοσωλήνες, νανοκόρνοι, φουλλερένια κλπ. Η μέθοδος αυτή εκμεταλλεύεται την πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια των υλικών αυτών στην οποία ροφάτε το υδρογόνο, με τον στόχο που έχει τεθεί από το U.S. Department of Energy να αντιστοιχεί σε 6.5% κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο, ή αλλιώς 63kg/m³. Η περιεκτικότητα αυτή σε υδρογόνο αφορά θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, έτσι ώστε αυτή η μέθοδος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ευκολία σε κινητές πηγές ενέργειας(οχήματα). Από τους πιθανούς τρόπους αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου που αναπτύχθηκαν παραπάνω, είναι ξεκάθαρο ότι δεν υπάρχει κάποιος που να υπερέχει σημαντικά έναντι των υπολοίπων. Η πιθανή χρήση καθ' ενός από αυτούς τους τρόπους μεταφοράς και αποθήκευσης εξαρτάται από τις ανάγκες και τις δυνατότητες του εκάστοτε συστήματος, αλλά και από τις οικονομικές παραμέτρους που καθορίζουν το σύστημα. [8]

1.6 ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΜΙΑ ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Στην άνοδο, το υδρογόνο αντιδρά, ελευθερώνοντας ενέργεια. Παρόλο που ελευθερώνεται ενέργεια δεν σημαίνει ότι η αντίδραση συνεχίζεται με αμείωτο ρυθμό. Η ενέργεια ενεργοποίησης πρέπει να δίνεται για να ξεπεραστεί <<ο ενεργειακός λόφος>> (Larminie et al). Αν η πιθανότητα ενός μορίου να έχει αρκετή ενέργεια είναι χαμηλή τότε η αντίδρασή θα εξελιχθεί με πολύ αργό ρυθμό. Οι τρεις κύριοι τρόποι να αντιμετωπίσουμε τους αργούς ρυθμούς αντίδρασης είναι :

- Η χρήση καταλύτη
- Η αύξηση της θερμοκρασίας
- Η αύξηση της περιοχής των ηλεκτροδίων

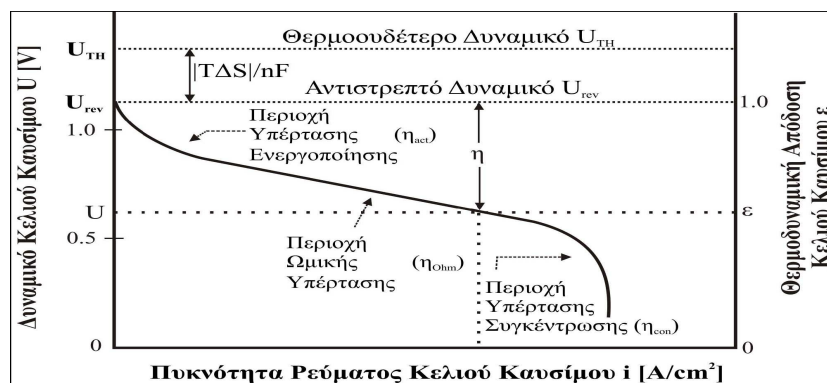
Η ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας (θερμικής και ηλεκτρικής) μιας κυψέλης καυσίμου ισούται με την διαφορά της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων ρευμάτων (Φούντη, 2005 και Larminie et al). Η ενέργεια του Gibbs ορίζεται ως η ενέργεια που είναι διαθέσιμη για την παραγωγή έργου αγνοώντας την συμβολή σε αυτό μεταβολών της πίεσης και του όγκου μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων ρευμάτων. Επίσης η ενέργεια του Gibbs ισούται με την ενθαλπία αν αφαιρεθεί η ενέργεια που συνδέεται με την μεταβολή της εντροπίας:

$$\Delta g = H - TS$$

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 :

$$P = V * I$$

όπου V Volts, I Ampere και P 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 1.6 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 1.6: Καμπύλη τάσεως-ρεύματος κυψέλης καυσίμου. [9]

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

$$\text{Φαπωλειών} = E_{th} - D$$

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

Οι επιμέρους απώλειες είναι οι εξής :

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

Γενικά οι παραπάνω παράγοντες δεν έχουν την ίδια βαρύτητα για όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου και η δράση τους σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες λειτουργίας. Οι απώλειες μάζας είναι σημαντικές μόνο για μεγάλες τιμές ρεύματος. Σε ένα καλοσχεδιασμένο σύστημα, με επαρκή τροφοδοσία καυσίμου και οξυγόνου, και για μικρές τιμές ρεύματος, οι απώλειες αυτές θα έχουν πολύ μικρή τιμή. Σε κυψέλες που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, πολύ σημαντικό ρόλο παίζουν οι απώλειες ενεργοποίησης, ειδικά σε χαμηλές τιμές ρεύματος, καθώς και οι ωμικές απώλειες. Σε κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών το κύριο πρόβλημα είναι οι ωμικές απώλειες, ενώ σε 20 κυψέλες που χρησιμοποιούν καύσιμα όπως η μεθανόλη κυρίαρχες είναι οι απώλειες ενεργοποίησης, που εμφανίζονται και στην άνοδο και στην κάθοδο (Φούντη, 2005 και Larminie et al).

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 την σχέση :

$$P_{th} = (E_{th} - V_{operation}) * I$$

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 (Larminie et al, 2003) :

$$\eta = \frac{\Delta G_{\text{αντιδρώντων}} - \Delta G_{\text{προϊόντων}}}{\Delta H_f}$$

Αντίστοιχα η μέγιστη θερμοδυναμική απόδοση της κυψέλης είναι ο λόγος της διαφοράς της ενέργειας του Gibbs (ΔG_f) προς την θερμογόνο δύναμη (ΔH_f) του H_2 και δίνεται από την σχέση (Larminie et al, 2003):

$$N_{max} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f}$$

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.[9]

1.7 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

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

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

Πίνακας 1.1 Μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κυψελών καυσίμου. [4]

1.8 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ NERNST

Στην περίπτωση που μεταβάλλεται και η πίεση, εκτός από τη θερμοκρασία σε ένα κελί καυσίμου, τότε πάλι μεταβάλλεται η κατά Gibbs ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού και συνεπώς και το δυναμικό αυτού. Το δυναμικό σε αυτή την περίπτωση ανοιχτού

$$E = -\frac{\Delta_f G_m^\circ}{zF} = E^\circ + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left[\frac{\alpha_{H_2} \alpha_{O_2}^{0.5}}{a_w} \right]$$

κυκλώματος υπολογίζεται μέσω του νόμου του Nernst: [32]

όπου:

E° : Πρότυπο δυναμικό του κελιού

R : Παγκόσμια σταθερά των τελείων αερίων

T : Θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

z : Συνολικό μεταφερόμενο φορτίο

F : Σταθερά Faraday

A_{H_2} : Ενεργότητα του υδρογόνου

A_{O_2} : Ενεργότητα οξυγόνου

A_w : Ενεργότητα νερού

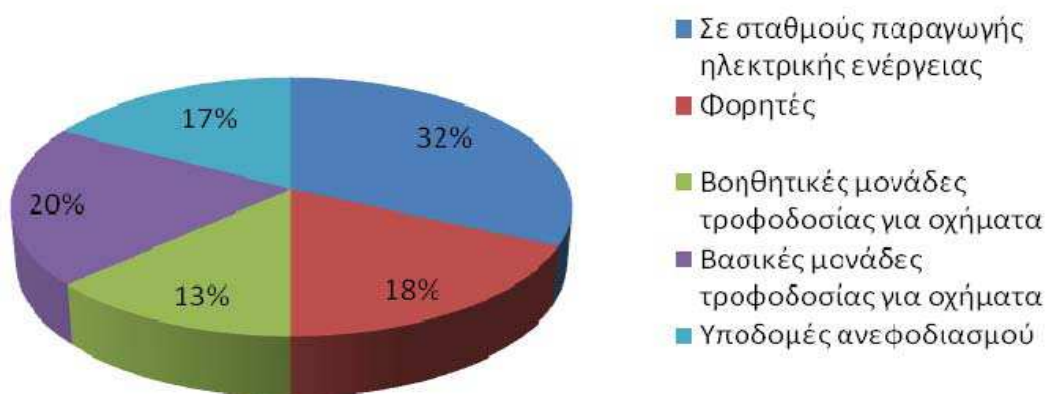
Το πρότυπο δυναμικό είναι αυτό το οποίο αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Στους 25°C η ενεργότητα του νερού μπορεί να θεωρηθεί ίση με τη μονάδα και το παραγόμενο νερό να μην παίζει κανένα ρόλο στη διαμόρφωση του τελικού δυναμικού, υπό αντιστρεπτές πάντα συνθήκες. Σε θερμοκρασίες όμως διαφορετικές από τους 25°C μία τέτοια προσέγγιση δεν μπορεί να θεωρηθεί ακριβής. Για αέρια συστατικά οι ενεργότητες μπορούν να αντικατασταθούν από τις μερικές πιέσεις στο μίγμα. Έτσι τελικά ο νόμος του Nernst γίνεται:

$$E = -\frac{\Delta_f G_m^\circ}{zF} = E^\circ + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}}{p_w} \right]$$

1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

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 (Σχήμα 1.7).

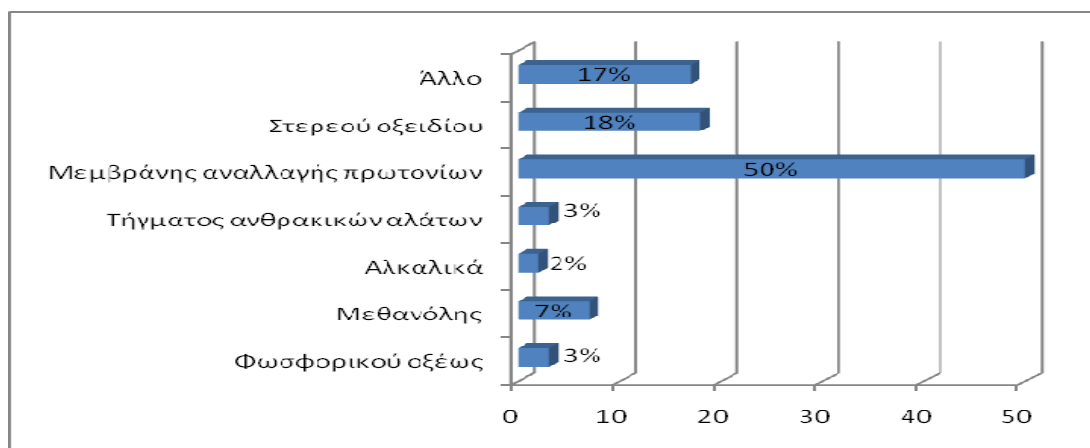


Εφαρμογές	Η.Π.Α.	Ιαπωνία	Ευρώπη	Καναδάς
Σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας	55	17	30	33
Φορητές	42	2	16	20
Βοηθητικές μονάδες τροφοδοσίας για οχήματα	27	5	17	25
Βασικές μονάδες τροφοδοσίας για οχήματα	28	10	15	36
Υποδομές ανεφοδιασμού	33		23	-
Σύνολο	185	35	101	114

Σχήμα 1.7: Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου ανά εφαρμογή και ανά χώρα.[10]

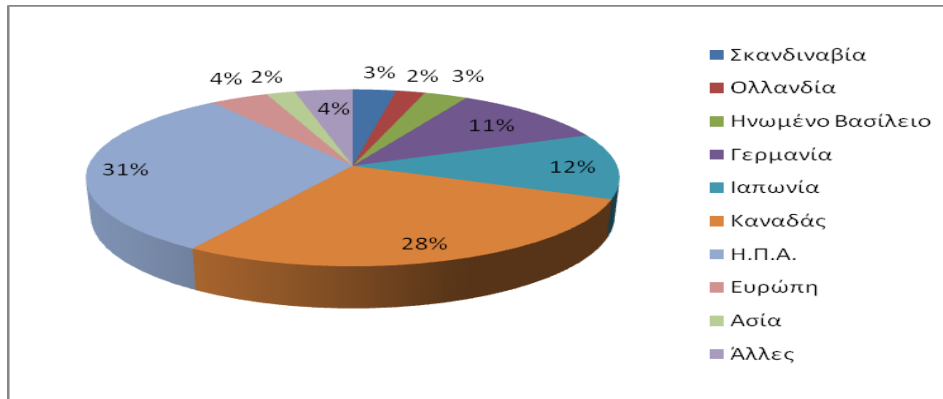
Οι εφαρμογές σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας αγοράς (32%), ενώ ακολουθούν τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με 20%.

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 1.8).



Σχήμα1.8: 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 (Σχήμα1.9).[10]



Σχήμα 1.9: Γεωγραφική κατανομή των εταιριών και ερευνητικών κέντρων που αναπτύσσουν την τεχνολογία κυψελών καυσίμου.[10]

1.9.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑ ΜΕΣΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

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.



Ford THINK FCV



DaimlerChrysler Nekar 4



DaimlerChrysler Jeep Commander FCV



Honda FCX V3



Mazda Premacy FC-EV

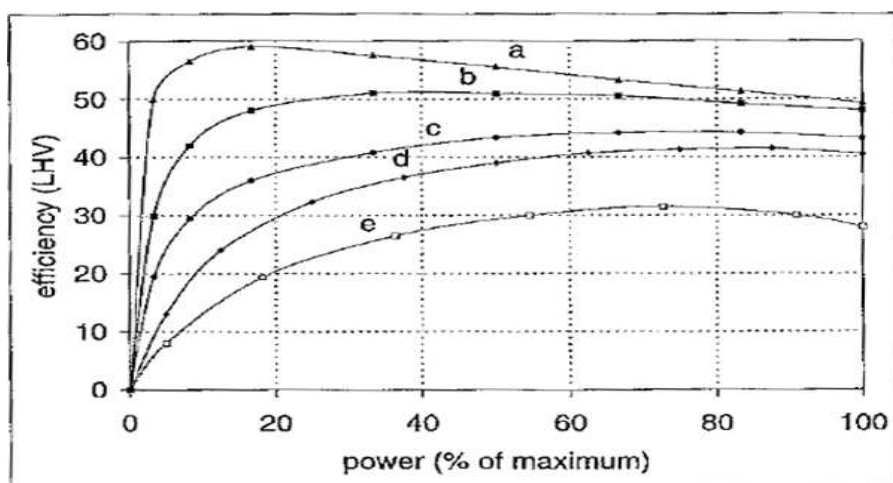


Nissan Xterra FCV

Σχήμα1.10:Πρότυπα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου.[11]

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.

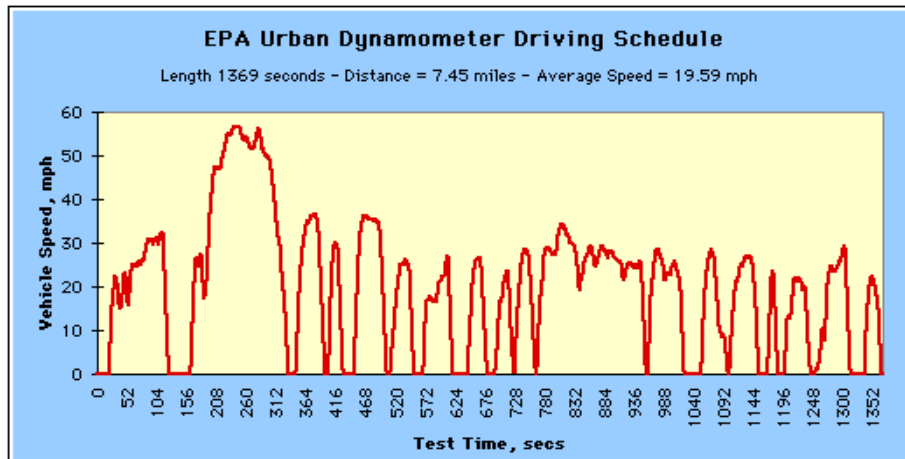
Οι αποδόσεις των κυψελών καυσίμου και των μηχανών εσωτερικής καύσης δεν πρέπει να συγκρίνονται μόνο στα σημεία μέγιστης ισχύος τους. Οι δύο αυτές τεχνολογίες παρουσιάζουν δυο εντελώς διαφορετικές χαρακτηριστικές καμπύλες απόδοσης – ισχύος, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.11.[11]



Σχήμα 1.11: Σύγκριση αποδόσεων των κυψελών καυσίμου και των μηχανών εσωτερικής καύσης.[12]

- 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 1.11, 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.



Σχήμα 1.12: Δυναμομετρημένος αστικός τρόπος οδήγησης από το EPA (Environmental Protection Agency) των Η.Π.Α. [13]

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.

1.9.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΙΑ ΟΙΚΙΣΤΙΚΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΩΠΙΚΗ ΧΡΗΣΗ

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 1.13: Κινητό τηλέφωνο με μπαταρία κυψέλης καυσίμου τροφοδοσίας μεθανόλης

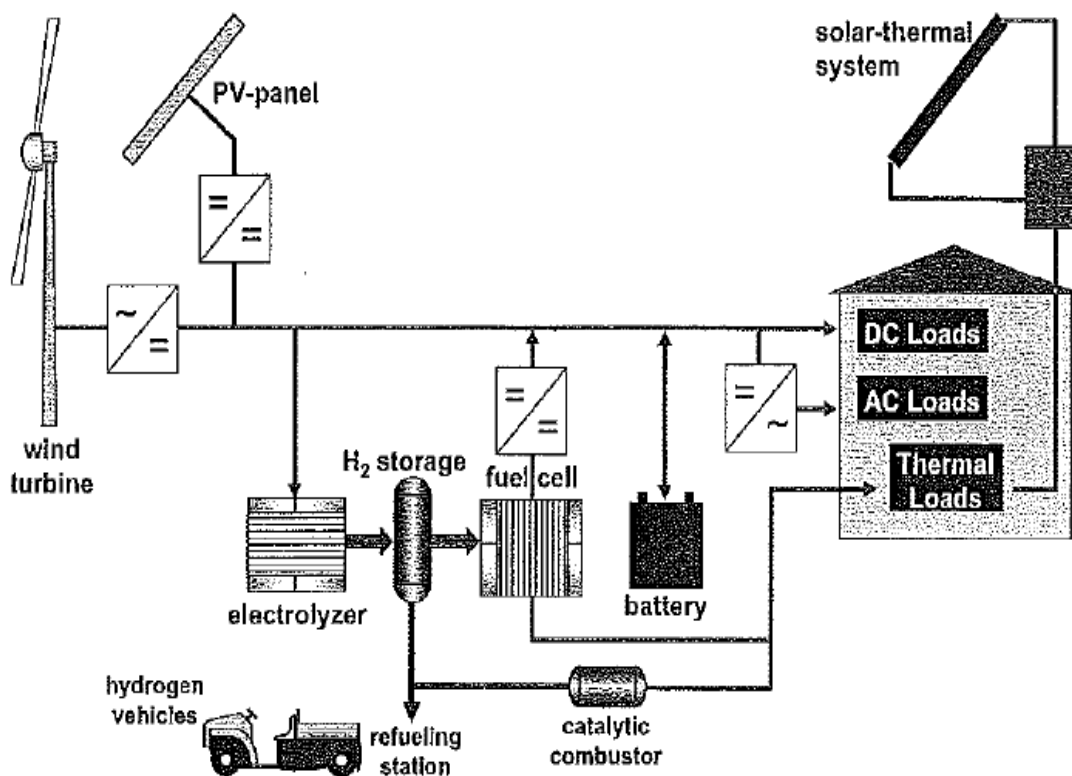
1.9.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΜΟΝΑΔΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

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 στην, ειδικά στην περίπτωση που είναι εγκατεστημένες σε εσωτερικούς χώρους. Οι χρόνοι εκκίνησης στα ηλεκτρικά οχήματα που διαθέτουν κυψέλες καυσίμου είναι τις τάξεις 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:

- α) Πηγή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας αντικαθιστώντας το δίκτυο σε απομακρυσμένες περιοχές.
- β) Πηγή διασυνδεδεμένη παράλληλα με το δίκτυο, λειτουργώντας είτε ως σταθμός βάσης είτε καλύπτοντας τις αιχμές ζήτησης.
- γ) 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 1.12.
- δ) Εφεδρικά συστήματα τροφοδοσίας όταν το δίκτυο αδυνατεί να παρέχει ενέργεια λόγω βλάβης.



Σχήμα 1.14: Σχηματική παράσταση ενός πάρκου ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.[12]

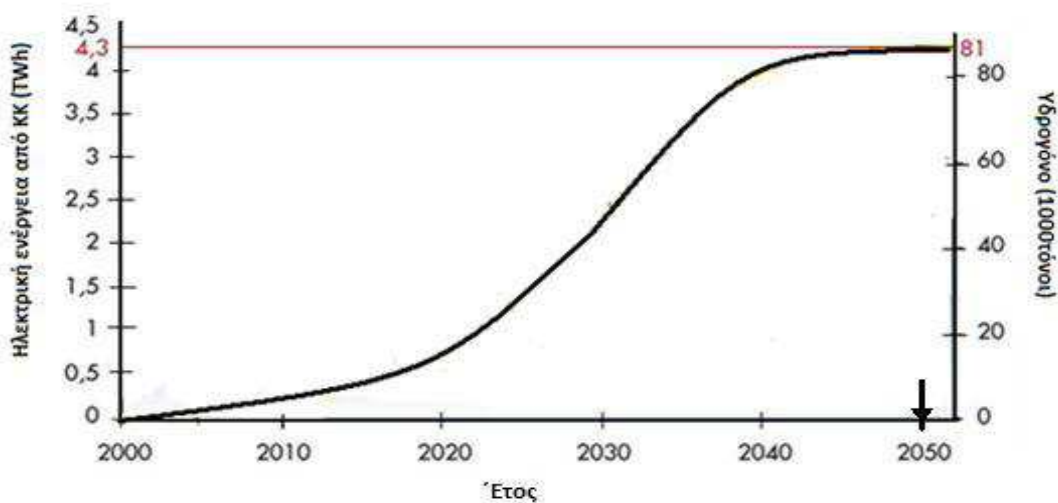
1.9.4 ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

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 1.15: Πρόβλεψη παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από κυψέλες καυσίμου.[14]

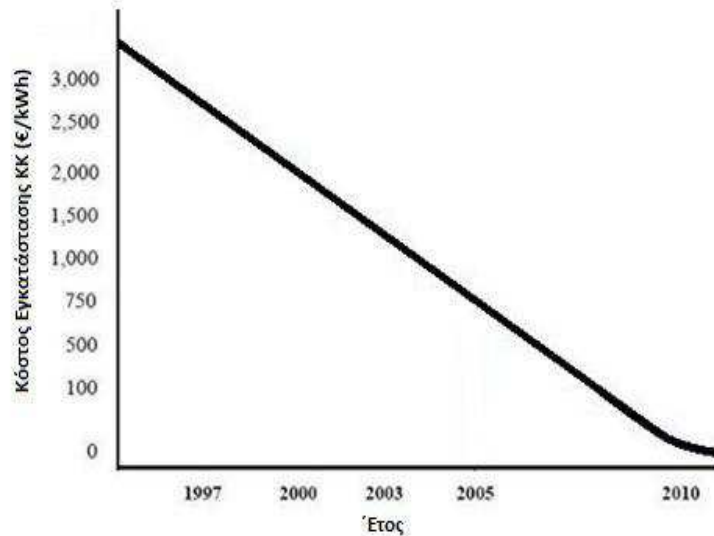
Το πρώτο λεωφορείο του οποίου η λειτουργία βασιζόταν σε μία κυψέλη PEM και χρησιμοποιούσε σαν καύσιμο H₂ κατασκευάστηκε το 1993 από την Ballard Power System. Από τότε και μέχρι σήμερα πολλές γνωστές αυτοκινητοβιομηχανίες (όπως η Honda, η Toyota, η Nissan, η Ford, η Daimler-Benz, η Mazda, η Chrysler)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

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

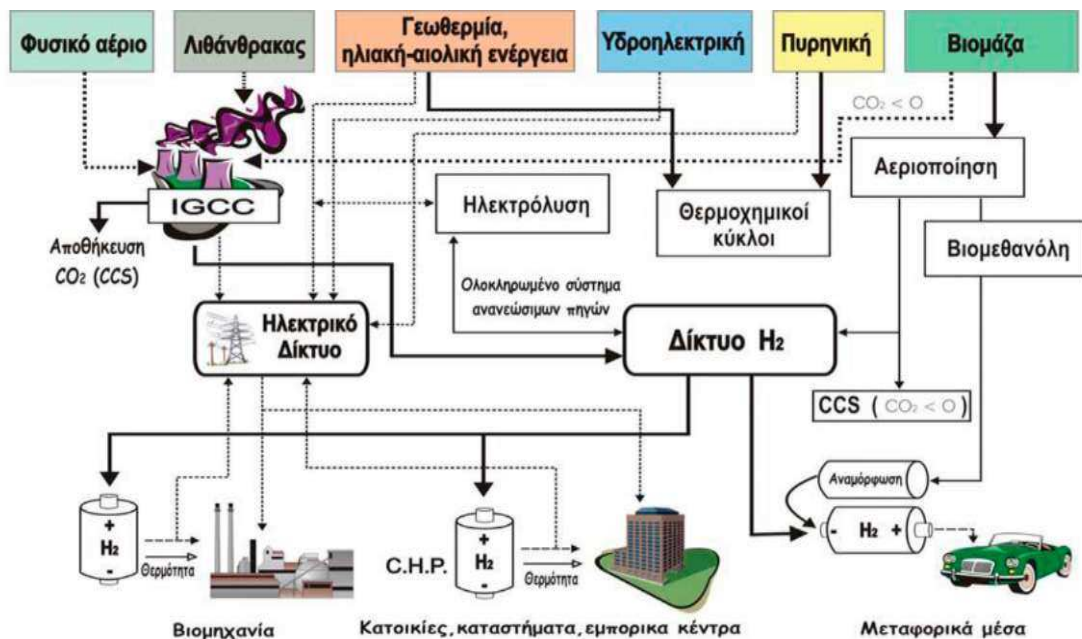
➤ 400-600 €/ kW για συμπαραγωγή ενέργεια και θερμότητας

Το σημερινό κόσμος μιας κυψέλης τύπου PEM είναι αρκετά υψηλό(3000-5000€/ kW), και οφείλεται κυρίως στο υψηλό κόστος της πλατινίας(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).



Σχήμα 1.16: Πρόβλεψη κόστους εγκατάστασης κυψελών καυσίμου.[14]

Τέλος, η εμπορική εφαρμογή των κυψελών καυσίμων προϋποθέτει, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.16 τη δημιουργία υποδομών και εγκαταστάσεων παραγωγής, διανομής και αποθήκευσης υδρογόνου.



Σχήμα 1.17: Πρόβλεψη της εικόνας της οικονομίας του υδρογόνου στο μέλλον. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αναμένεται να βασίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πηγές. [14]

2. ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες (ή αλλιώς υπεριοντικοί αγωγοί) είναι στερεά υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται ολικά ή μερικά σε αγωγή ιόντων. Τα υλικά αυτά είναι στις περισσότερες περιπτώσεις κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά υλικά. Η πρώτη αναφορά σε υλικό με ιδιότητες στερού ηλεκτρολύτη έγινε το 1834 από τον M, Faraday ο οποίος παρατήρησε ότι ο φθοριούχος μόλυβδος (PbF_2) παρουσιάζει σημαντική ηλεκτρική αγωγιμότητα στο πεδίο των 500-700°C. Πέρασε σχεδόν ένας αιώνας για να επιβεβαιωθεί ότι η αγωγιμότητα οφείλεται σε αγωγή ιόντων F^- εξηγώντας την παρατήρηση του Faraday ενώ ανακαλύφθηκαν και άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες από τους Tubandt και Reinhold. Σύντομα προέκυψε το συμπέρασμα ότι η διάχυση των ιόντων είναι δυνατόν να λάβει χώρα μέσα σε στερεά τόσο γρήγορα όσο και στα διαλύματα υγρών αλάτων. Οι εργασίες των Joffe, Frenkel και Wagner και Schottky εξηγούν μηχανιστικά την μετακίνηση ιόντων στα κρυσταλλικά πλέγματα των στερεών ηλεκτρολυτών. Με βάση αυτές τις εργασίες, μέχρι και σήμερα πιστεύεται ότι η αγωγή ιόντων οφείλεται στις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος και την μετακίνηση τους ή τη μετακίνηση ιόντων μέσω αυτών. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα υλικών, από κεραμικά υλικά όπως η σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκόνια, που παρουσιάζει αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες, ως πολυμερείς μεμβράνες ιοντικής αγωγιμότητας όπως το Nafion το οποίο άγει πρωτόνια σε θερμοκρασία δωματίου.

Για την επιτυχή χρήση τους σε συστήματα κυψελών καυσίμου, οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι απαραίτητο να παρουσιάζουν και κάποιες άλλες ιδιότητες, επιπροσθέτως της ιοντικής αγωγιμότητας, Η χημική σταθερότητα είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα, καθώς ο ηλεκτρολύτης είναι εκτεθειμένος σε αναγωγική και οξειδωτική ατμόσφαιρα ταυτόχρονα (κάθοδος και άνοδος αντίστοιχα). Επίσης πρέπει να είναι δυνατόν ο ηλεκτρολύτης να κατεργαστεί με τρόπο τέτοιο ώστε να παραχθεί σε μορφή λεπτού φιλμ ή λεπτού πουλερικού υμενίου (στις περιπτώσεις των YSZ και Nafion αντίστοιχα) έτσι ώστε να μειώνονται όσο το δυνατόν περισσότερο οι ωμικές αντιστάσεις στο σύστημα της κυψέλης καυσίμου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι επιθυμητό να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη έτσι ώστε να μην βραχυκυκλώνει το ηλεκτρικό σύστημα ενώ η ιοντική αγωγιμότητα να είναι όσο το δυνατόν υψηλότερη. Τέλος είναι απαραίτητο ο στερεός ηλεκτρολύτης να μην είναι διαπερατός στα αέρια που τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια καθώς έτσι θα υπάρχουν σοβαρές απώλειες στην αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια.[15-16]

2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΗΣ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

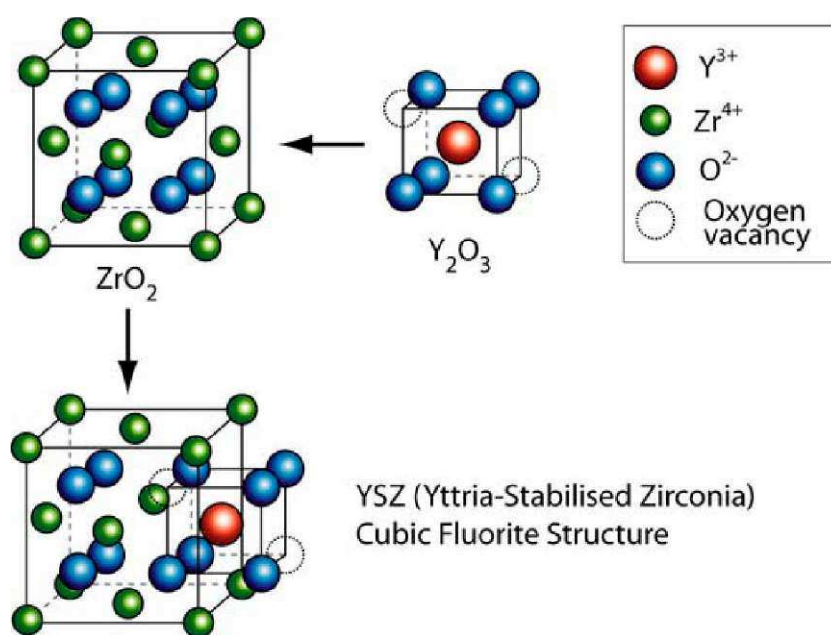
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία είναι δυνατόν να οδηγήσει σε μετακίνηση ιόντων εντός του πλέγματος ή μετακίνηση κενών θέσεων. Τα ιόντα ή οι σπές καταλαμβάνουν καθορισμένες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, και η κίνηση τους οφείλεται στην ευκινησία που προσδίδει στα ιόντα η θερμοκρασία, Η ύπαρξη του πλέγματος και η παρουσία των ιόντων σε καθορισμένες θέσεις είναι ο λόγος για τον οποίο η ιοντική αγωγιμότητα των στερών ηλεκτρολυτών είναι χαμηλότερη από αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών ή των διαλυμάτων, στα οποία όλα τα ιόντα είναι σε θέση να κινηθούν.

Οι σημειακές ατέλειες στα κρυσταλλικά υλικά είναι δύο τύπων : ατέλειες Frenkel και ατέλειες Schottky, Οι ατέλειες Frenkel αντιστοιχούν σε ιόντα που βρίσκονται σε ενδοπλεγματικές θέσεις ανάμεσα σε κανονικές θέσεις πλέγματος (όπως π.χ. συμβαίνει στα κατιόντα αλογονιδίων των αλκαλικών γαιών). Οι ατέλειες Schottky αντιστοιχούν σε ζεύγη κενών πλεγματικών θέσεων ανιόντος-κατιόντος (πχ. οξείδια αλκαλικών γαιών).

Οι ατέλειες είναι δυνατόν να προκαλούνται από εγγενείς παράγοντες είτε από εξωγενείς παρεμβάσεις στο υλικό. Στην πρώτη περίπτωση οι ατέλειες δημιουργούνται με κινούσα δύναμη την προκαλούμενη πλεγματική αταξία και η παρουσία των ατελειών είναι αποτέλεσμα της αποκατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας στο υλικό. Στην δεύτερη περίπτωση οι ατέλειες δημιουργούνται έτσι ώστε να επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα στο υλικό. Η ηλεκτρική ισορροπία του υλικού μπορεί να έχει διαταραχθεί εξ' αιτίας προσμίξεων διαφορετικού σθένους που έχουμε εισάγει στο υλικό, μία διαδικασία γνωστή ως 'ντοπάρισμα' (doping) η οποία έχει σαν σκοπό να αυξήσει τη συγκέντρωση των σημειακών ατελειών και έτσι να αυξήσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η ιοντική αγωγιμότητα των υλικών με ατέλειες Schottky οφείλεται στη μετακίνηση των κενών θέσεων (οπών) στο πλέγμα, με απολύτως όμοιο μηχανισμό με αυτόν που προσδίδει ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ένα ημιαγωγό τύπου p. Οι κενές θέσεις, πάλι σε αντιστοιχία με τους ημιαγωγούς τύπου p, δημιουργούνται είτε θερμικά είτε με προσθήκη προσμίξεων (doping). Στα υλικά με ατέλειες τύπου Frenkel η ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται στην μετακίνηση των ιόντων διαμέσου μίας σειράς κενών ενδοπλεγματικών θέσεων, σε αντιστοιχία με την μετακίνηση ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς τύπου n. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ιοντική αγωγιμότητα των υλικών με ατέλειες τύπου Frenkel είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ιοντική αγωγιμότητα των υλικών με ατέλειες Schottky.

Μια ειδική κατηγορία στερεών ηλεκτρολυτών είναι αυτοί που παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αταξία πλέγματος, με αποτέλεσμα η συγκεντρώσεις των ενδοπλεγματικών ιόντων και των οπών πλέγματος να είναι συγκρίσιμες. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες, όπως ο AgI, παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα και ονομάζονται υπεριοντικοί αγωγοί.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας της σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας, στην κρυσταλλογραφική δομή του φθορίτη, όπως προκύπτει από την προσθήκη του οξειδίου πρόσμιξης .[17]

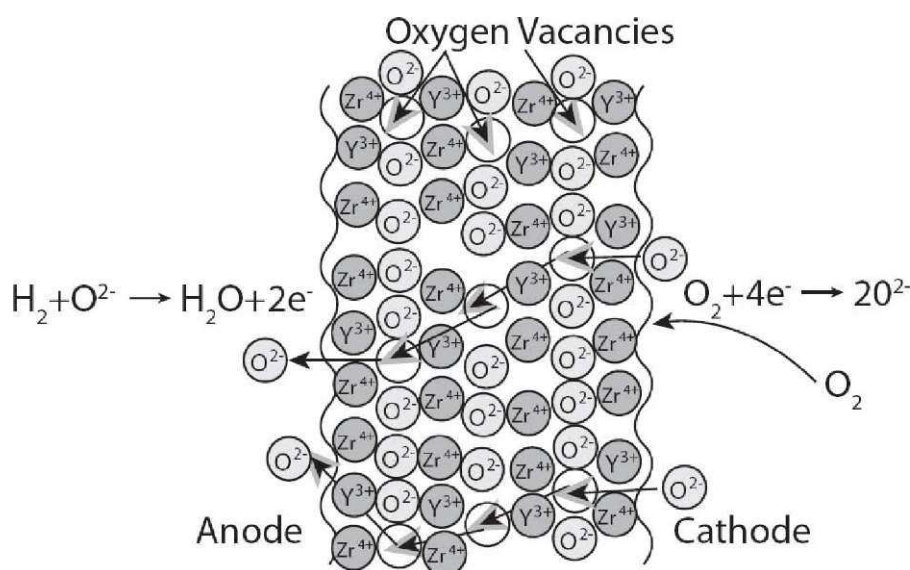
Στερεά διαλύματα δισθενών ή τρισθενών μετάλλων όπως CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃ με οξείδια τετρασθενών μετάλλων όπως ZrO₂, ThO₂, CeO₂ κρυσταλλώνονται στην κρυσταλλική μορφή του φθορίτη. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2,5, η δομή του φθορίτη είναι κυβική εδροκεντρωμένη, με τα ανιόντα να βρίσκονται στις κορυφές του τετραέδρου. Επειδή το μέταλλο πρόσμιξης (dopant) έχει χαμηλότερο σθένος, δημιουργείται μεγάλος αριθμός ενδοπλεγματικών οκτάεδρων κενών, διαμέσου των οποίων είναι δυνατόν να κινούνται τα

ιόντα O^{2-} , Η διαφορά στην ιοντική ακτίνα των ανιόντων και κατιόντων επιτρέπει πολύ μεγαλύτερη διάχυση ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα από ότι διάχυση ιόντων κατιόντων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο συντελεστής διάχυσης ιόντων οξυγόνου στους 1000 °C στην ZrO_2 σταθεροποιημένη με 15% mol CaO είναι $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ενώ οι συντελεστές διάχυσης για τα ιόντα Zr^{4+} και Co^{2+} είναι $1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $4,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ αντίστοιχα. Η αγωγή των ιόντων οξυγόνου οφείλεται στην παρουσία των κενών θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα. Τέτοια κενά υπάρχουν και στα καθαρά οξειδία όπως ZrO_2 αλλά η προσθήκη προσμίξεων αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των κενών θέσεων.[17-18]

2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών γίνεται κυρίως με βάση το ιόν που άγεται από αυτούς και το οποίο καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας. Με βάση αυτόν το διαχωρισμό οι κύριες κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών είναι οι ακόλουθες:

- **Αγωγοί ιόντων οξυγόνου:** Πρόκειται κυρίως για στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ. Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO) σε οξειδία τετρασθενών μετάλλων (π.χ. ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Ο πιο διαδεδομένος στερεός ηλεκτρολύτης αυτού του είδους είναι η σταθεροποιημένη με ύττρια ή οξείδιο του ασβεστίου ζιρκόνια (6-10% mol Y_2O_3 ή 5-15% mol CaO σε ZrO_2) η οποία άγει ιόντα οξυγόνου στη θερμοκρασιακή περιοχή 400 – 1200 °C.



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αγωγής ιόντων O^{2-} στο πλέγμα της YSZ.[19]

Ο στερεός αυτός ηλεκτρολύτης ήδη χρησιμοποιείται βιομηχανικά στους ηλεκτροχημικούς μετρητές (αισθητήρες) οξυγόνου σε αέρια ρεύματα (π.χ. στα καυσαέρια αυτοκινήτων, στους φούρνους καύσης).

- **Αγωγοί ιόντων Na^+ :** Οι στερεοί αυτοί ηλεκτρολύτες είναι οξειδία του αλουμινίου Al_2O_3 ντοπαρισμένοι με νάτριο, Ο γενικός τύπος των ενώσεων αυτών είναι: $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ ($0,15 \leq x \leq 0,3$, όπου, το x εκφράζει την περίσσεια του νατρίου σε σχέση με τη στοιχειομετρική ένωση $Na_2O_{11}Al_2O_3$) για τις $\beta - Al_2O_3$ και $Na_{1+x}MxAl_{11-x}O_{17}$ για τις $\gamma - Al_2O_3$, όπου M είναι δισθενές μέταλλο (π.χ. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Αυτοί οι στερεοί

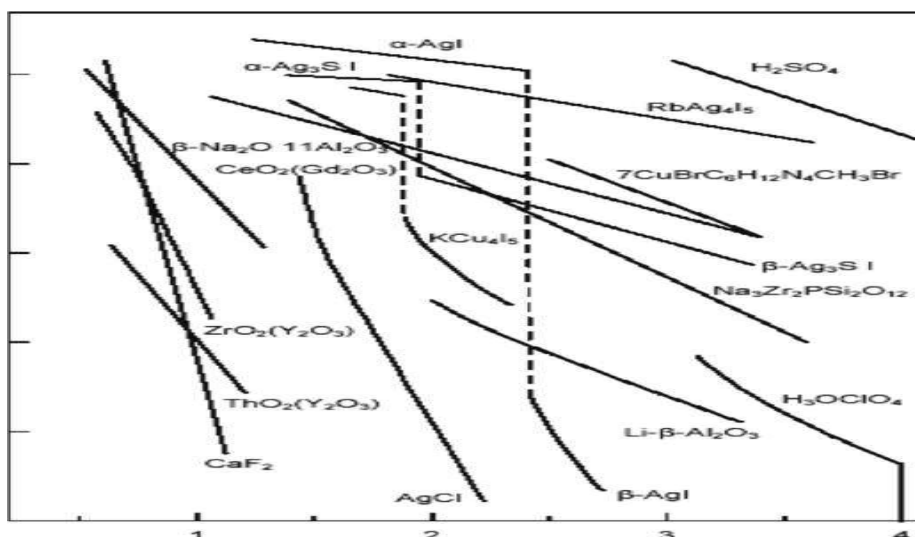
ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 150-300°C και χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες νατρίου-θείου. Ένας άλλος σημαντικός υπερϊοντικός αγωγός Na^+ είναι το μικτό οξείδιο $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, εμπορικά γνωστό ως NASICON.

- **Αγωγοί πρωτονίων H^+ και ιόντων λιθίου Li^+ :** Η πιο σύγχρονη κατηγορία στερεών ηλεκτρολυτών, που αναμένεται να βρουν σημαντικό πεδίο εφαρμογής στις κυψέλες καυσίμου κινητών εφαρμογών, είναι οι ηλεκτρολύτες πρωτονίων, οι οποίοι συνήθως είναι ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπως το Nafion 117, το οποίο είναι ένα συμπολυμερές πολυτετραφθωροαιθυλενίου και πολυθειοφθωριδίου και παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Υψηλή αγωγιμότητα κατιόντων παρουσιάζουν ακόμα κρυσταλλικές ενώσεις με βάση το CSHSO_4 , το BaCeO_3 , το $\text{Ca}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{ZrO}_{3-\alpha}$ και το $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1,18}\text{Nb}_{1,82}\text{O}_{9-\alpha}$.
- **Αγωγοί ιόντων K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Tl^+ :** Είναι πλήρως αντίστοιχη οικογένεια ηλεκτρολυτών με τους αγωγούς νατρίου, με τη διαφορά ότι στην $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ και $\beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ μεταβάλλεται το ιόν πρόσμειξης και η θερμοκρασία αγωγής είναι 200 — 400 °C.
- **Αγωγοί ιόντων Ag^+ :** πρόκειται για ενώσεις όπως οι $\alpha - \text{AgI}$, RbAg_4I_5 και Ag_2HgI_4 . Η θερμοκρασιακή περιοχή που παρουσιάζουν αγωγιμότητα είναι στους 150 — 350 °C.
- Αγωγοί ιόντων Cu^+ : ενώσεις όπως Cu_2Se και KCu_4I_5 που είναι αγωγίμες σε Cu^+ σε θερμοκρασίες 250 — 400 °C.
- **Αγωγοί ιόντων F^- :** αγωγιμότητα ιόντων F^- παρουσιάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενώσεις όπως PbF_2 (στους 500 °C) και το CaF_2 (στους 600 °C).[19]

2.3 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΕΣ SOFC

Οι ηλεκτρολύτες που είναι κατάλληλοι για χρήση σε κυψέλες ή συστοιχίες SOFC πρέπει, όπως προαναφέρθηκε, να παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και χαμηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Επιπροσθέτως πρέπει να έχουν συντελεστή θερμικής διαστολής συμβατό με τα υπόλοιπα μέρη της κυψέλης ή συστοιχίας ενώ πολύ σημαντικό είναι να μην αντιδρούν με τα υπόλοιπα μέρη της συστοιχίας (ηλεκτρόδια, συνδετικούς χάλυβες). Τέλος θα πρέπει να έχει επαρκώς καλές μηχανικές ιδιότητες και σχετικά εύκολη διαδικασία παραγωγής.

Οι ηλεκτρολύτες που συνδυάζουν αυτά τα χαρακτηριστικά ανήκουν στην οικογένεια των φθοριτών ή των περοβσκιτών, Ο κοινότερα χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι η σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκόνια, ειδικά για χρήση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800 °C. Τελευταία έχουν αρχίσει και χρησιμοποιούνται ηλεκτρολύτες δημητριάς για χρήση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (400 — 600 °C) ενώ οι περβσκιτικοί ηλεκτρολύτες είναι κατάλληλοι για χρήση στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες.



Σχήμα 2.3: Αγωγιμότητα στερεών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η αγωγιμότητα του πυκνού διαλύματος H_2SO_4 (37%) παρατίθεται για σύγκριση.[20]

2.3.1 ΖΙΡΚΟΝΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ ΥΤΤΡΙΑ(YSZ)

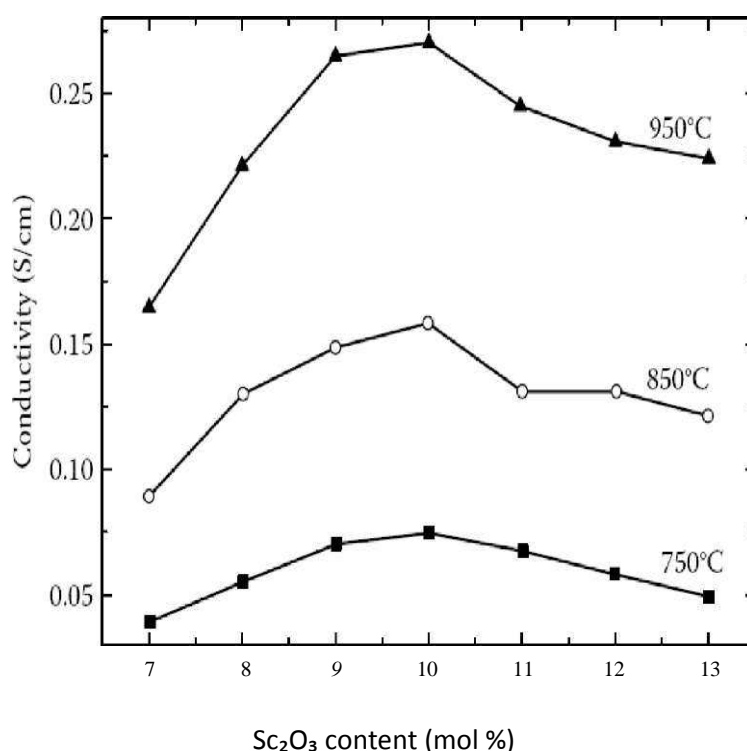
Η ζιρκόνια απαντάται σε τρεις κρυσταλλογραφικές δομές : μονοκλινή, τετραγωνική και κυβική. Η μονοκλινή δομή είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου ενώ η κυβική δομή είναι σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες. Η τετραγωνική δομή είναι μια μεταβατική φάση ανάμεσα στις δύο προαναφερθείσες δομές. Η μετάβαση από μονοκλινή σε τετραγωνική δομή γίνεται στους 1170 °C ενώ η μετάβαση από τετραγωνική σε κυβική γίνεται στους 2370 °C, μεταβάσεις που είναι μαρτενσιτικής φύσεως και αντιστρεπτές με την μείωση της θερμοκρασίας. Παρ' όλα αυτά οι μεταβάσεις αυτές οδηγούν σε μεγάλες μεταβολές στον όγκο και καταστροφή του κεραμικού υλικού κατά την ψύξη). Η προσθήκη πρόσμειξεων, όπως Y_2O_3 σταθεροποιεί την κυβική δομή σε θερμοκρασία δωματίου. Η σύνθεση της ζιρκονίας σταθεροποιημένης με 8% mol ύττριας έχει επικρατήσει καθώς προσφέρει την απαιτούμενη δομική σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου και ταυτόχρονα την μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα συγκριτικά με διαφορετικές περιεκτικότητες σε ύττρια.

Η βέλτιστη συγκέντρωση σε ιόν πρόσμειξης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από παράγοντες όπως θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, ατέλειες και ακαθαρσίες στα υλικά, κινητικούς περιορισμούς στις μεταβάσεις φάσης, συσσωμάτωση των ιόντων πρόσμειξης και μεταβολές στον προσανατολισμό των ορίων τριών φάσεων.

Η αύξηση στην αγωγιμότητα στη συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε ιόν πρόσμειξης οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου, δηλαδή των ιόντων οξυγόνου. Σε περιεκτικότητα 3% σε Y_2O_3 , που αντιστοιχεί σε 7% mol, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις ατέλειες της ζιρκονίας, Y_z , και τις σπές οξυγόνου, $V^{\cdot\cdot}$, οδηγούν σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Σε περιεκτικότητα 8% mol αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ των σπών οξυγόνου και την αύξηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις δημιουργούμενες ατέλειες (ή αλλιώς ανάμεσα στις σπές και τα ιόντα πρόσμειξης). Σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ιόντα πρόσμειξης γίνονται ο καθοριστικός παράγοντας, οδηγώντας σε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας, λόγω της παρεμπόδισης της κίνησης των ιόντων οξυγόνου από τις ατέλειες του πλέγματος.[21-22]

2.3.2 ΖΙΡΚΟΝΙΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕ ΣΚΑΝΔΙΑ(SSZ)

Η ζιρκόνια σταθεροποιημένη με σκάνδια παρουσιάζει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από τη ζιρκόνια σταθεροποιημένη με ύττρια(S. Badwal, K. Foger, Materials for solid oxide fuel cells, 1997, 187-224). Παρ' όλα αυτά η SSZ παρουσιάζει αρκετά πιο πολύπλοκα φαινόμενα υποβάθμισης καθώς το σύστημα $ZrO_2-Sc_2O_3$ είναι αρκετά πιο ασταθές από το σύστημα $ZrO_2-Y_2O_3$. Η δυσκολία αποκατάστασης ισορροπίας στο σύστημα $ZrO_2-Y_2O_3$ έχει οδηγήσει σε αντιφάσεις στη βιβλιογραφία σχετικά με το διάγραμμα φάσης αυτού του συστήματος.



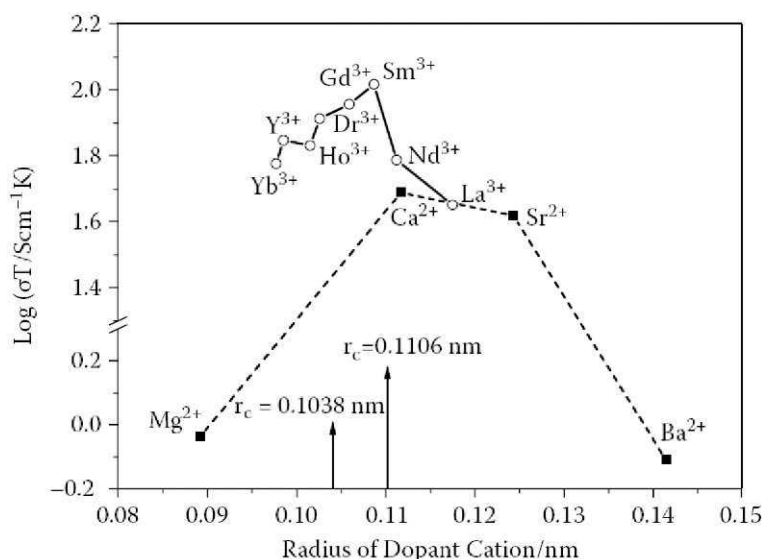
Σχήμα 2.4: Ισόθερμες αγωγιμότητας του συστήματος ζιρκονία-σκάνδια στους 750 °C, 850 °C και 950 °C. [24]

Ο λόγος για τον οποίο η SSZ έχει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ μπορεί να αναζητηθεί στο μέγεθος του ιόντος πρόσμειξης, Η ιοντική ακτίνα του Sc^{3+} είναι πιο κοντά σε αυτή του Zr^{4+} συγκριτικά με το Y^{3+} , δημιουργώντας έτσι μικρότερη αταξία στο πλέγμα, συνεπώς η ιοντική αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη καθώς απαιτείται χαμηλότερη ενέργεια για την μετακίνηση των O^{2-} . [23-24]

2.3.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΔΗΜΗΤΡΙΑΣ – ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ

Η καθαρή δημητρία Ce_2 είναι πολύ φτωχός αγωγός ιόντων οξυγόνου. Η ιοντική αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί δραματικά με προσθήκη ιόντων πρόσμειξης μικρού σθένους, καθιστώντας την ντοπαρισμένη δημητρία έναν ιδανικό ηλεκτρολύτη για SOFCs μέσων και χαμηλών θερμοκρασιών. Η δημητρία έχει δομή φθορίτη, όπως και η ύττρια, και

απαιτείται η υποκατάσταση του τετρασθενούς Ce^{4+} με δισθενή ή τρισθενή ιόντα για την αύξηση της αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Ιοντική αγωγιμότητα ντοπαρισμένης δημήτριας, στους 1073 K, ως προς την ακτίνα του ιόντος πρόσμειξης. Με r_c σημειώνεται η θεωρητικά υπολογισμένη ιδανική ακτίνα για το δισθενές και τρισθενές ιόν πρόσμειξης.[25]

Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι το ιδανικό μέγεθος για τρισθενές ιόν πρόσμειξης είναι ίσο με $r_c = 0,1038 \text{ nm}$. Στο σχήμα 2.5 φαίνεται ότι η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα αντιστοιχεί σε δημήτρια ντοπαρισμένη με samarium, αν και το ιόν με την κοντινότερη ακτίνα στους θεωρητικούς υπολογισμούς είναι το γαδολίνιο. Αυτή η ανακρίβεια ίσως να οφείλεται σε κακή διασπορά των προσμείξεων στο στερεό διάλυμα, λόγω μεγάλου ρυθμού ψύξης στην εργασία των Inaba και Tagawa, καθώς νεότερα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η προσθήκη γαδολίνια οδηγεί σε υψηλότερες αγωγιμότητες.

Ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι ηλεκτρολύτες δημήτριας είναι ότι σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου ανάγονται μερικώς με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, η οποία όμως επηρεάζει σημαντικά το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και κατά συνέπεια την απόδοση της κυψέλης. Επίσης τα κεραμικά συστήματα δημήτριας είναι πιο πολύπλοκα και ασταθή συγκριτικά με αυτά της ζirkονίας, και παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην παρουσία ακαθαρσιών (impurities) οι οποίες οδηγούν σε δημιουργία ενώσεων με μεγάλη αντίσταση στα όρια κόκκων.

Εκτός από τους κεραμικούς στερεούς ηλεκτρολύτες που κρυσταλλώνονται στη δομή του φθορίτη, έχουν δοκιμαστεί και κεραμικά υλικά περοβσκιτικής δομής σαν υποψήφιοι ηλεκτρολύτες σε κυψέλες SOFC. Αυτοί οι περοβσκίτες είναι της δομής ABO_3 όπου το απαιτούμενο σθένος +6 των στοιχείων A και B μπορεί να προέλθει από συμβατικούς συνδυασμούς στοιχείων με σθένος 1+5, 2+4, 3+3 ή από σύνθετες δομές της μορφής $\text{A}(\text{B}'\frac{1}{2}\text{B}''\frac{1}{2}\text{O}_3)$ όπου $\text{B}'=\text{Sc}$ ή Fe και $\text{B}''=\text{Nd}$ ή Ta . Περοβσκιτικά στερεά διαλύματα του τύπου LaGaO_3 (LGM). LGM ντοπαρισμένα με Sr ή Mg παρουσιάζουν μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα συγκριτικά με ηλεκτρολύτες σταθεροποιημένης ζirkονίας.[26]

2.4 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ SPILLOVER-BACKSPILLOVER

Το φαινόμενο της υπερχειλίσσης (spillover) αποτελεί ένα φαινόμενο εξαιρετικής σημασίας για την ετερογενή κατάλυση και έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες.

Παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Kuriasose το 1957, ενώ αναλυτικότερες πληροφορίες παρουσιάστηκαν στις εργασίες των Teiehner και Conner οι οποίοι ανασκόπησαν τις σημαντικότερες εξελίξεις στην περιοχή.

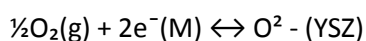
Σαν υπερχειλίση ορίζεται η μετακίνηση ενός είδους από μία φάση στην οποία ροφάτε εύκολα, D (δότης), σε μία φάση στην οποία δεν ροφάτε άμεσα, A (δέκτης), οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Αυτή η μετακίνηση έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή των ιδιοτήτων του υλικού που αποτελείται από δύο φάσεις και είναι δυνατόν η μετακίνηση αυτή να προσδώσει καταλυτική ενεργότητα σε ένα υλικό το οποίο αλλιώς θα ήταν αδρανές καταλυτικά (δέκτης), ενώ έχει παρατηρηθεί ότι η καταλυτική ενεργότητα μπορεί να διατηρηθεί ακόμα και μετά τον διαχωρισμό δέκτη και δότη. Οι Delmon *et al.* έδειξαν ότι αρκεί σε πολλές περιπτώσεις η μηχανική ανάμιξη των δύο φάσεων για να παρουσιαστούν φαινόμενα spillover και να επηρεάσουν την κινητική μίας αντίδρασης στις φάσεις, Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί σε μια διεργασία μη-μόνιμης κατάστασης (unsteady state) η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανισμούς εξωτερικού ελέγχου των καταλυτικών αντιδράσεων (Remote Control Mechanism). Το φαινόμενο του spillover μπορεί, όχι μόνο να βελτιώσει την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα, αλλά και να οδηγήσει στην αύξηση του χρόνου ζωής και του βαθμού αναγέννησης των καταλυτών).

Το φαινόμενο της υπερχειλίσης έχει παρατηρηθεί για διάφορα είδη όπως H, O, N, NO και CO. Η πιο διαδεδομένη περίπτωση spillover στην βιβλιογραφία αφορά το υδρογόνο. Μία από τις πρώτες εργασίες που δεν αφορούσε υπερχειλίση υδρογόνου ήταν η εργασία των Yang αυτής της περίπτωσης είναι ότι το φαινόμενο του spillover εμφανίζεται ανάμεσα σε *et al.* στην οποία μελετήθηκε η ρόφηση οξυγόνου πάνω σε άνθρακα. Μία ιδιαιτερότητα διαφορετικές φάσεις του ίδιου υλικού οι οποίες όμως έχουν διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες. [27-28]

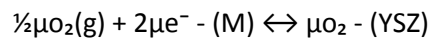
Με τον όρο αντίστροφη υπερχειλίση (backspillover) χαρακτηρίζονται τα φαινόμενα μετακίνησης συγκεκριμένων ειδών με φορά αντίστροφη από αυτή που λαμβάνει χώρα στο φαινόμενο της υπερχειλίσης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η μετακίνηση υδρογόνου κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης του ισοπεντανίου και κυκλοεξανίου σε καταλύτη ενεργού άνθρακα όπου η εναπόθεση ενός μετάλλου μεταπτώσεως σε ενεργό άνθρακα επιταχύνει την επανένωση του H σε H₂ λόγω των φαινομένων αντίστροφης υπερχειλίσης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί η στενή σχέση του μηχανισμού 'Remote Control' με τον μηχανισμό διάχυσης ιόντων από στερεό ηλεκτρολύτη σε μεταλλικό ηλεκτρόδιο, διάταξη που χρησιμοποιείται σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, αν εφαρμοστεί η ορολογία του Delmon, ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι δότης των ιόντων οξυγόνου, ενώ το μεταλλικό καταλυτικό ηλεκτρόδιο είναι δέκτης ιόντων, Η διαφορά ανάμεσα στο σύστημα του Delmon και την ηλεκτροχημική ενίσχυση είναι ότι στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, τα φαινόμενα spillover-backspillover μπορούν να ελεγχθούν και να προσδιοριστούν με ακρίβεια, μέσω της επιβολής του εφαρμοζόμενου ρεύματος ή δυναμικού. Στην περίπτωση αυτή, ιόντα οξυγόνου μετακινούνται ηλεκτροχημικά από τον στερεό ηλεκτρολύτη, συνήθως YSZ, προς τα όρια τριών φάσεων όπου και ροφούνται, διαχεόμενα στη συνέχεια στην καταλυτική επιφάνεια.

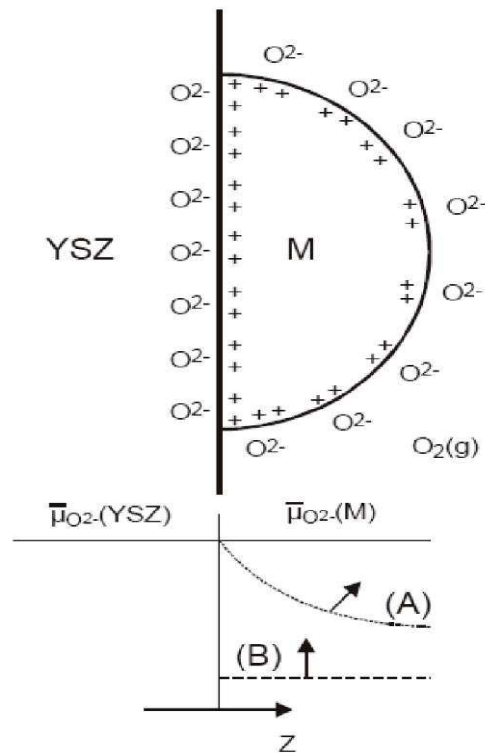
Η κινούσα δύναμη για την μετακίνηση των ιόντων, στην περίπτωση της αντίστροφης υπερχειλίσης ιόντων O²⁻ μεταξύ του στερεού ηλεκτρολύτη και του μεταλλικού καταλυτικού ηλεκτροδίου που βρίσκεται εκτεθειμένο στο αέριο αντιδρών μείγμα, μπορεί να αναζητηθεί από θερμοδυναμική άποψη. Υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η μετακίνηση των ιόντων από και προς τον καταλύτη βρίσκεται σε ισορροπία:



Σύμφωνα με τη συνθήκη:

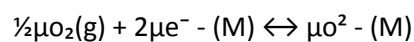


Όπου μ_{O_2} το χημικό δυναμικό του O_2 στην αέρια φάση με e^- το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στο μέταλλο (ή αλλιώς το επίπεδο Fermi) και το $\mu_{O^{2-}} - (YSZ)$ το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων οξυγόνου στον στερεό ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.6: Χωρική μεταβολή του ηλεκτροχημικού δυναμικού, $\mu_{O^{2-}}$, των O^{2-} στην επιφάνεια μεταλλικού καταλύτη υπό συνθήκες υπερχείλισης. Στην περίπτωση (A) η επιφανειακή διάχυση στο μέταλλο είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα ενώ στην περίπτωση (B) η διεργασία του backspillover ελέγχεται από το ρυθμό παραγωγής ειδών backspillover στα όρια τριών φάσεων.[29]

Με την επιβολή δυναμικού ή ρεύματος η συνθήκη ισορροπίας για την τελευταία αντίδραση, η οποία πλέον γίνεται και στην επιφάνεια του καταλύτη που είναι εκτεθειμένη στο αντιδρών αέριο μείγμα, εκτός από το όριο τριών φάσεων, είναι :



όπου $\mu_{O^{2-}} - (M)$ είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό των ιόντων οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη. Όταν, σε κατάσταση ισορροπίας, τα φαινόμενα υπερχείλισης και αντίστροφης υπερχείλισης μπορούν να λάβουν χώρα κινητικά, μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση :

$$\mu_{O^{2-}} - (M) = \mu_{O^{2-}} - (YSZ)$$

Έτσι η κινητήριος δύναμη για την ύπαρξη των φαινομένων υπερχείλισης και αντίστροφης υπερχείλισης ιόντων O^{2-} , από τον ηλεκτρολύτη στον καταλύτη και αντίστροφα, ισούται με

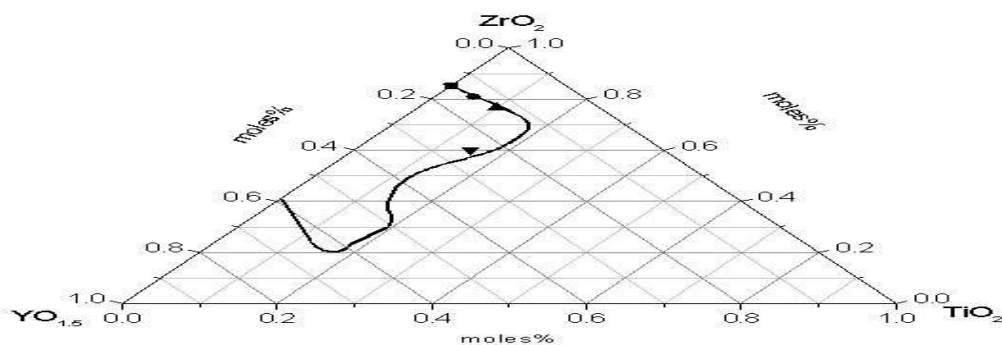
την διαφορά των χημικών δυναμικών των ιόντων στον καταλύτη και στον ηλεκτρολύτη. Η δύναμη αυτή μηδενίζεται όταν τα O^{2-} καταλάβουν τις ενεργές θέσεις και δημιουργήσουν μία αποτελεσματική διπλοστιβάδα στην επιφάνεια του καταλύτη, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6.

3. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το υλικό που χρησιμοποιείται επί το πλείστον ως άνοδος στα κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι το κεραμομεταλλικό YSZ/Ni. Το σημαντικότερο μειονέκτημα αυτού του υλικού είναι η συσσωμάτωση της μεταλλικής φάσης (Ni) κατά τη παραμονή του στις συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών που λειτουργεί το κελίο καυσίμου. Θεωρήθηκε ότι η τροποποίηση του κεραμικού υποστρώματος (YSZ) με τη χρησιμοποίηση επιφανειακά ενεργών υλικών προς την κατεύθυνση της μείωσης της επιφανειακής του ενέργειας θα έχει ευεργετικές συνέπειες στη συνάφεια κεραμικού μετάλλου στο κεραμομεταλλικό. Ελαττώνοντας τις διεπιφανειακές τάσεις στο υλικό βελτιώνεται η σταθερότητα της μικροδομής και περιορίζεται το φαινόμενο της υποβάθμισης της απόδοσης μετά από μακρόχρονη λειτουργία του, αφού περιορίζεται η γενεσιουργός αιτία που είναι η τάση συσσωμάτωσης των μεταλλικών σωματιδίων του Ni.

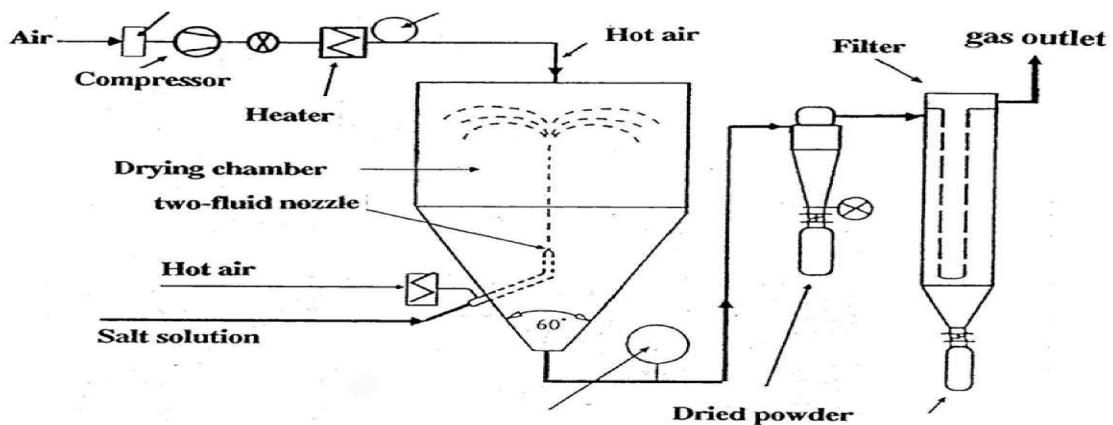
Τα υλικά που επιλέχθηκαν ως πιθανοί υποψήφιοι για την τροποποίηση της επιφανειακής ενέργειας της YSZ ήταν οξειδία με μικρότερη τιμή επιφανειακής ενέργειας, τα οποία να μπορούν να προστεθούν με τη μορφή στερεού διαλύματος στο κρυσταλλικό πλέγμα της YSZ χωρίς να επηρεάζουν τη φθοριτική του δομή αλλά και χωρίς να οδηγούν σε δημιουργία διφασικού κεραμικού υλικού. Τέτοια οξειδία σύμφωνα και με τις υπάρχουσες αναφορές ήταν κυρίως το οξείδιο του τιτανίου αλλά και του χρωμίου. Συγκεκριμένα έγινε προσπάθεια προσθήκης αυτών των οξειδίων σε ποσότητες τέτοιες ώστε το ποσοστό της προσθήκης να βρίσκεται μέσα στα όρια διαλυτότητας στο φθοριτικό κρυσταλλικό πλέγμα $Y_2O_3 - ZrO_2$. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν ήταν σύνθετα κεραμικά οξειδία με βάση το τριμερές σύστημα $ZrO_2 - YO_{1.5} - TiO_2$. Για την παρασκευή των κόνεων ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι: α) Με τη μέθοδο "spray drying" παρασκευάστηκε η καθαρή $Y_{0.148}Zr_{0.852}O_{2-x}$ (YSZ, state of the art) καθώς και τα οξειδία με συνθέσεις $Y_{0.141}Zr_{0.809}Ti_{0.05}O_{2-x}$ και $Y_{0.133}Zr_{0.767}Ti_{0.10}O_{2-x}$ με γενικό τύπο YSZ5Ti και YSZ10Ti, αντίστοιχα. Στις συνθέσεις αυτές η αναλογία Y/Zr αντιστοιχεί σε αυτήν του σύνθετου οξειδίου, Ζιρκονία (ZrO_2) σταθεροποιημένη με 8 mol% Υττρία (Y_2O_3) και γενικό τύπο YSZ που χρησιμοποιείται στις "state of the art ανόδους". β) Το οξείδιο με σύνθεση $Y_{0.25}Zr_{0.60}Ti_{0.15}O_{2-x}$ και γενικό τύπο YZ15Ti παρασκευάστηκε με την μέθοδο συγκαταβύθισης "coprecipitation". Στο τριμερές διάγραμμα $YO_{1.5}-TiO_2-ZrO_2$ (Σχήμα 3.1) απεικονίζονται οι θέσεις των οξειδίων, συμπεριλαμβανομένης και της σύνθεσης YSZ, (ZrO_2 8mol% Y_2O_3), καθώς και τα όρια της μονοφασικής περιοχής με δομή φθοριτή (κυβική). Επίσης παρασκευάστηκε και το σύνθετο κεραμικό οξείδιο με βάση το τριμερές σύστημα $ZrO_2 - YO_{1.5} - CrO_{1.5}$ με σύνθεση $Y_{0.141}Zr_{0.809}Cr_{0.05}O_{2-x}$ και γενικό τύπο YSZ5Cr.



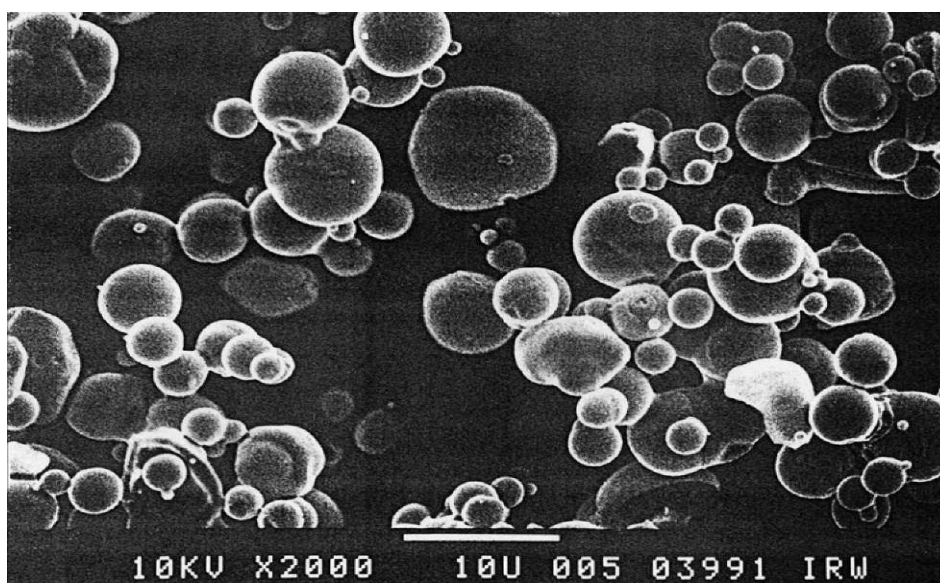
Σχήμα 3.1: Τριμερές διάγραμμα $YO_{1.5}-TiO_2-ZrO_2$ στους 1000°C με τις θέσεις των οξειδίων: α) YSZ ■ β) YSZ5Ti • γ) YSZ10Ti ↑ και δ) YZ15Ti ↓ καθώς και το περίγραμμα (γραμμή) που περικλείει την μονοφασική περιοχή με κυβική (φθοριτική) δομή.

3.2 Η ΜΕΘΟΔΟΣ SPRAY DRYING

Στο σχήμα 3.2 φαίνεται ένα διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υλικών που μελετήθηκαν. Μια απλή περιγραφή της μεθόδου έγκειται στα εξής στάδια. Κατ' αρχήν παρασκευάζεται ένα διάλυμα των νιτρικών αλάτων των ιόντων, τα οποία απαιτείται να περιλαμβάνει το οξείδιο που θα παρασκευαστεί σε κατάλληλες αναλογίες. Τα νιτρικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $TiCl_3$, NH_4OH , HNO_3 , $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Μετά από διαλυτοποίηση σε HNO_3 και απομάκρυνση του ιζήματος του NH_4Cl (σκόνης που περιείχαν ιόντα Ti), το διάλυμα ψεκάζεται με τη χρήση αντλίας και ακροφυσίου (jet) σε κλειστό θερμό θάλαμο στον οποίο διοχετεύεται θερμός αέρας κατ' αντιστροφή. Το νερό που περιέχεται στα σταγονίδια του διαλύματος μετά τον ψεκασμό εξατμίζεται παρουσία του θερμού ρεύματος αέρα και απομένει μια πολύ λεπτή πούδρα η οποία είναι στη ουσία μείγμα των αλάτων των ιοντικών στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν. Η σκόνη αυτή συλλέγεται με χρήση ειδικών φίλτρων μετά την έξοδο του θαλάμου καθώς παρασύρεται από το ρεύμα του θερμού αέρα. Στο σχήμα 3.3 φαίνεται η μορφή της σκόνης έτσι όπως αυτή εξέρχεται από το θάλαμο του "spray drier".



Σχήμα 3.2 : Σχεδιαστικό διάγραμμα spray drying



Σχήμα 3.3: Σκόνη μετά από spray drying.

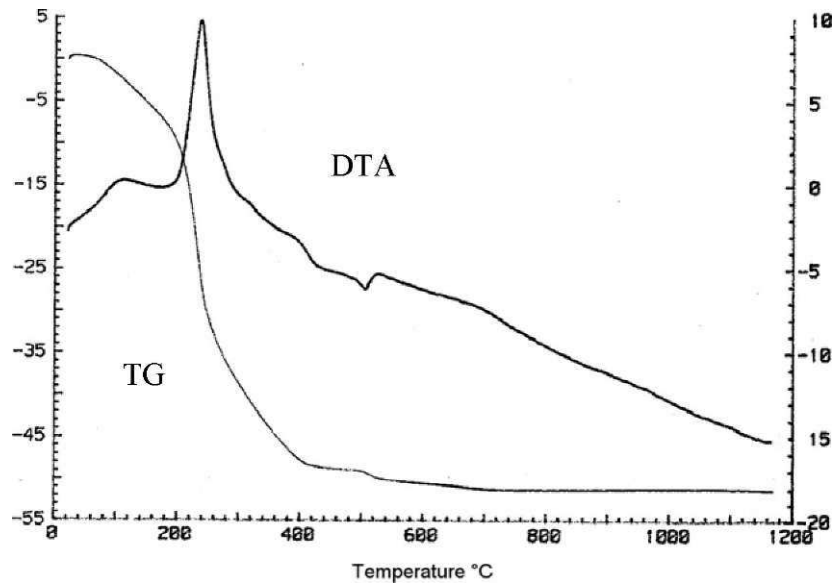
Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι παρέχει τη δυνατότητα παρασκευής πολύ λεπτών σκόινων με σφαιρικούς κόκκους και μέσο μέγεθος της τάξης των μικρών (μm) χρησιμοποιώντας απλές πρώτες ύλες χωρίς την μεσολάβηση χημικών αντιδράσεων. Επίσης λόγω της χρήσης διαλυμάτων η ανάμιξη των ιοντικών μέσων που μετέχουν στην παρασκευή είναι άριστη, κάτι που αποτελεί ισχυρό πλεονέκτημα σε σύγκριση με μεθόδους που χρησιμοποιούν αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Επειδή τα ιόντα που μετέχουν βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μετά την απομάκρυνση του νερού, ευνοούνται αντιδράσεις που ακολουθούν κατά την κρυστάλλωση όπως είναι η διαλυτοποίηση ιόντων προσθήκης στο μητρικό κρυσταλλικό πλέγμα που σχηματίζεται.

3.3 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ

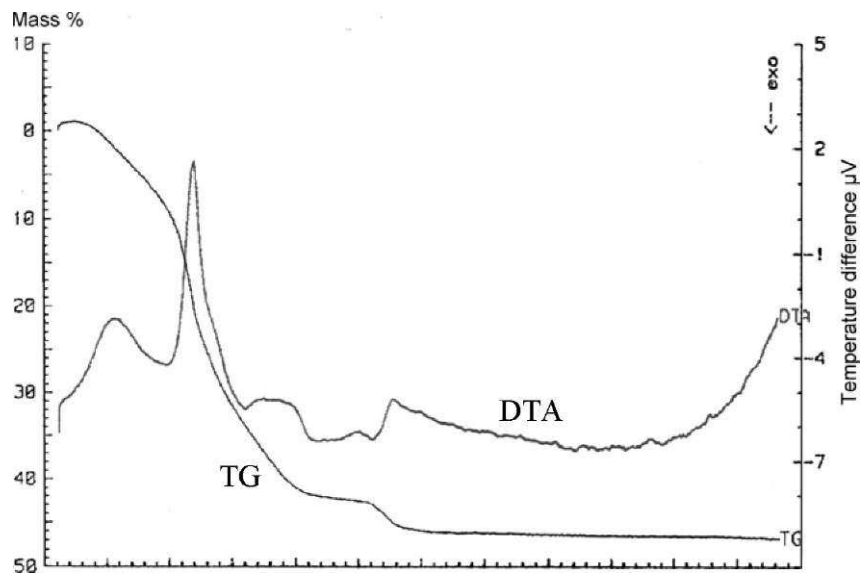
Η σκόνη $\text{Y}_{0.25}\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{2-x}$ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Chempur), $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merk) και TiCl_3 διαλυμένο σε 10mol% HCl (Merk). Για να παρασκευαστούν 500gr σκόνης διαλύθηκαν σε απιονισμένο οι κατάλληλες ποσότητες νιτρικού υτρίου και οξυχλωριδίου του ζirkονίου, στη συνέχεια προστέθηκε η ανάλογη ποσότητα διαλύματος TiCl_3 και το μίγμα προστέθηκε σιγά σιγά σε διάλυμα αποτελούμενο από 500ml πυκνής αμμωνίας και 2l νερό. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης του διαλύματος των αλάτων το υδατικό διάλυμα αναδεύονταν έντονα σχηματίζοντας ένα λευκό ίζημα. Το ίζημα στη συνέχεια συλλέχθηκε και υποβλήθηκε σε διαδοχικές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό μέχρι να απομακρυνθούν τα ιόντα του χλωρίου έτσι ώστε να μην ανιχνεύονται από χλωριούχο άργυρο. Το ίζημα ξηράθηκε στους 120°C για μία νύχτα σε ξηραντήρα και στη συνέχεια θερμάνθηκε στους 750°C . Η χημική ανάλυση της σκόνης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας πλάσμα αργού σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (ICP-OES). Η σύσταση του μικτού οξειδίου το οποίο παρασκευάστηκε αντιστοιχούσε στον τύπο $\text{Y}_{0.243\pm 0.007}\text{Ti}_{0.147\pm 0.004}\text{Zr}_{0.611\pm 0.018}\text{O}_{2-x}$ η οποία ήταν σε πολύ ικανοποιητική συμφωνία με την ονομαστική συγκέντρωση.[60]

3.4 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA/TG)

Για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης των νιτρικών οξειδίων των μορίων, του κρυσταλλικού H_2O και της κρυστάλλωσης του υλικού κατά τη διαδικασία θέρμανσής του, έγινε μελέτη των κόνεων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της διαφορικής θερμικής ανάλυσης και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (DTA/TG). Οι μετρήσεις έγιναν σε προζυγισμένο δείγμα του υλικού σε σύγκριση με πρότυπο δείγμα Al_2O_3 . Η θερμοκρασιακή περιοχή των μετρήσεων ήταν από 20 έως 1200°C με ρυθμό θέρμανσης $5^\circ/\text{min}$ έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ισορροπία σε κάθε θερμοκρασία. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα της ανάλυσης της σκόνης $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (YSZ). Παρατηρήθηκε σημαντική απώλεια μάζας του δείγματος μέχρι τους 270°C περίπου, η οποία συνεχίστηκε με μειούμενο ρυθμό έως τους 400°C . Η απώλεια μάζας μπορεί να συσχετιστεί και με την σημαντική απορρόφηση ενέργειας που εμφανίζει το υλικό μας κατά την θέρμανση από τους 200 έως τους 300°C όπως αυτή εμφανίζεται στην καμπύλη της DTA και οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ενδόθερμη διαδικασία της εξάχνωσης των νιτρικών οξειδίων και της απομάκρυνσης των μορίων του κρυσταλλικού H_2O κατά τη θέρμανση αλλά και στην πρωτογενή κρυστάλλωση που εμφανίζει το υλικό.



Σχήμα 3.4: Διαφορική θερμική και θερμοβαρουμετρική ανάλυση του μίγματος $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O - Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$



Σχήμα 3.5: Διαφορική θερμική και θερμοβαρουμετρική ανάλυση του μίγματος $Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O, (NO_3)_3 \cdot 6H_2O - Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι απώλειες πύρωσης περιορίζονται και μηδενίζονται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $550^\circ C$, αλλά εκείνο που σημειώνει κανείς είναι η απορρόφηση ενέργειας (ενδόθερμη διεργασία) που εμφανίζεται στη περίπτωση της σκόνης $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O, Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O - Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από $1000^\circ C$ (Σχήμα 3.5). Αυτή η απορρόφηση ενέργειας, η οποία παρατηρήθηκε σε όλα τα υλικά που περιείχαν οξείδια προσθήκης, οφείλεται στην ενδόθερμη διαδικασία διαλυτοποίησης των ιόντων προσθήκης του Cr ή Ti στο κυβικό φθοριτικό μητρικό κρυσταλλικό πλέγμα της YSZ που έχει αρχίσει να σχηματίζεται κατά τη θέρμανση.

3.5 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ-ΑΛΕΣΗ

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των πρισματικών δοκιμίων, για τον έλεγχο των ιδιοτήτων των υλικών, ήταν αυτή της μορφοποίησης με ψυχρή αξονική συμπίεση των κεραμικών σκονών και εν συνεχεία της πυροσυσσωμάτωσης. Για την διευκόλυνση της διεργασίας μορφοποίησης αλλά και για την επίτευξη υψηλού βαθμού συμπύκνωσης κατά την πυροσυσσωμάτωση έγινε άλεση των υλικών με σκοπό την μείωση του μέσου μεγέθους των κόκκων της σκόνης. Η άλεση πραγματοποιήθηκε σε φυγοκεντρικό σφαιρόμυλο με δοχείο και σφαίρες από ζirkονία παρουσία αλκοόλης σε αναλογία 25%κ.β.(10gr σκόνης σε 40ml αλκοόλης). Κατά τη διάρκεια της άλεσης γινόταν δειγματοληψία και μέτρηση του μέσου μεγέθους των σωματιδίων της κεραμικής σκόνης. Η μέτρηση έγινε με τη χρήση συσκευής σκέδασης laser .[30]

4. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ SOFC

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυψέλες καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) είναι οι αποδοτικότερες συσκευές που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα για την απ' ευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια. Η βασική ιδέα για την χρήση των SOFC περιγράφηκε πρώτη φορά από τον Nernst το 1899, στο πανεπιστήμιο του Gottingen και έκτοτε έχουν γίνει πολύ σημαντικές αλλαγές και προσθήκες, τόσο στη βασική θεωρία όσο και στην εφαρμογή αυτής της ιδέας.

Η βασική διάταξη ενός SOFC είναι σχετικά απλή, καθώς η θεμελιώδης δομή του αποτελείται από δύο πορώδη ηλεκτρόδια σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη και το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα που συνδέει τα ηλεκτρόδια και καταναλώνει την παραγόμενη ισχύ. Τα SOFC φέρουν σαν ηλεκτρολύτη κάποιο κεραμικό οξείδιο το οποίο παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα. Το ένα πορώδες ηλεκτρόδιο, η κάθοδος, χρησιμοποιείται για την αναγωγή του οξειδωτικού μέσου και δέσμευση ιόντων οξυγόνου.

Στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων το οξειδωτικό μέσο είναι οξυγόνο που, συνηθέστερα, λαμβάνεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα που τροφοδοτείται στην κάθοδο, είτε σπανιότερα, οξυγόνο σε διάφορες περιεκτικότητες. Σε θεωρητικό επίπεδο, σαν οξειδωτικό μέσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε αέριο μπορεί να αναχθεί, παρέχοντας ιόντα οξυγόνου προς ρόφηση στην κάθοδο. Τα ιόντα που ροφώνται στην κάθοδο άγονται μέσω του κεραμικού στερεού ηλεκτρολύτη, σε θερμοκρασίες ανώτερες των 400 °C, συνηθέστερα στο εύρος 600 — 1000 °C, οδηγούμενα στην πορώδη άνοδο του ηλεκτροχημικού κελιού.

Στο ανοδικό ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται το καύσιμο, το οποίο, δυνητικά, μπορεί να είναι οποιοδήποτε αέριο μπορεί να οξειδωθεί στον καταλύτη του ανοδικού ηλεκτροδίου, αντιδρώντας με τα ιόντα που τροφοδοτήθηκαν από την κάθοδο. Τα πιο διαδεδομένα καύσιμα είναι το υδρογόνο και το μεθάνιο, αν και ένα από τα μεγαλύτερα προτερήματα των SOFC είναι ότι μπορούν να οξειδώσουν πληθώρα καυσίμων χωρίς να αντιμετωπίζουν τα προβλήματα δηλητηριασμού που αντιμετωπίζουν άλλα είδη κυψελών καυσίμου. Οι αντιδράσεις αναγωγής στην κάθοδο και οξείδωσης στην άνοδο καταναλώνουν και προσφέρουν, αντίστοιχα, ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα, παράγοντας έτσι ηλεκτρικό έργο σε αυτό.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλυθεί η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου SOFC και τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των συστοιχιών, Η state-of-the-art δομή μίας συστοιχίας SOFC χρησιμοποιεί ηλεκτρολύτη ζιρκονίας σταθεροποιημένης με ύττρια (YSZ), κεραμομεταλλικές ανόδους Ni/YSZ, και καθόδους μεικτών κεραμικών οξειδίων βασισμένων σε σπάνιες γαίες. Αυτά τα υλικά μπορεί να μην είναι τα πιο αποδοτικά που έχουν βρεθεί, αλλά αποτελούν τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες επιλογές για διάφορους λόγους που θα αναλυθούν στην συνέχεια.[31]

4.2 ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ

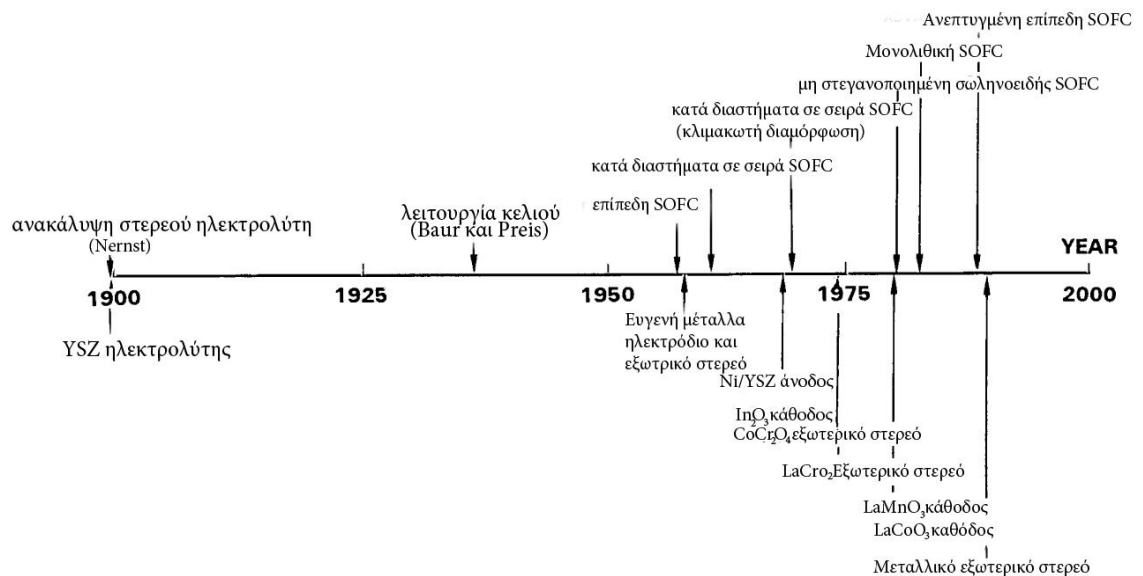
Οι ρίζες της λειτουργίας των κυψελών καυσίμων αναφέρονται από τον Sir William Grove το 1839. Η κυψέλη καυσίμου που κατασκεύασε χρησιμοποίησε διαλυμένο θειικό οξύ για ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία λειτουργίας ίση με θερμοκρασία δωματίου. Οι κεραμικές κυψέλες καυσίμου ήρθαν αρκετά αργότερα με την ανακάλυψη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

Ο Nernst ανακάλυψε το αγώγιμο στερεό ιόντων οξυγόνου, τον ονομαζόμενο «φεγγίτη» κατά τον ίδιο, στο τέλος του 19^{ου} αιώνα .Ο Nernst πρότεινε να χρησιμοποιηθούν σταθερές συνθέσεις όπως ZrO₂ και 15% κατά βάρος Y₂O₃ (ονομάζοντας την μάζα του Nernst) ως «φεγγίτες», για να αντικαταστήσουν τα ανθρακικά νήματα των ηλεκτρικών λαμπτήρων. Ο «φεγγίτης» του Nernst λειτούργησε για εκατοντάδες ώρες σε σταθερό ρεύμα, όπου τυχαία ανακάλυψε ότι γινόταν ηλεκτρόλυση. Οποιαδήποτε απώλεια οξυγόνου γινόταν στην άνοδο, ερχόταν σε ισορροπία από την ίση ποσότητα οξυγόνου που προσδιδόταν στο «φεγγίτη» από τη κάθοδο. Αυτό το φαινόμενο αποτελεί η αντίστροφη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Το 1935 ο Schottky δημοσίευσε ένα έγγραφο προτείνοντας την μάζα του Nernst να χρησιμοποιηθεί ως στερεός ηλεκτρολύτης κυψέλης καυσίμου .

Το 1937 ο Baur και ο Preis παρουσίασαν τη λειτουργία της πρώτης κεραμικής κυψέλης καυσίμου . Χρησιμοποίησαν κυρίως ZrO₂ για βάση του ιοντικού αγωγού (για παράδειγμα ZrO₂ μαζί με 10 % κατά βάρος MgO ή 15 % Y₂O₃ επιπλέον) σε σχήμα σωληνοειδής χοάνης για ηλεκτρολύτη, σίδηρο ή άνθρακα για την άνοδο και Fe₃O₄ για τη κάθοδο. Παρατηρήθηκαν σε ανοιχτοκύκλωση τάσεις μεταξύ 1.1 και 1.2 V στους 1000 με 1050 °C. Ο Baur και ο Preis κατασκεύασαν μια κεραμική κυψέλη καυσίμου-μπαταρία που αποτελούνταν από οκτώ χοάνες ZrO₂-Y₂O₃ συμπληρωμένες με κοκ και βυθισμένες σε ένα κοινό μαγνητικό λουτρό. Με υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα ή φωταέριο ως καύσιμο η τάση του ανοικτού κυκλώματος του κελιού ήταν 0.8 V ανά κελί (0.2 V χαμηλότερα από την θεωρητική τιμή). Με πυκνότητα ρεύματος περίπου 0.3 mA cm⁻², η τάση του κελιού ήταν 0.65 V, με αντίστοιχη εσωτερική αντίσταση από 1.8 έως 2.6 Ω. Αν και παρουσιάστηκε η λειτουργία τα ρεύματα εξόδου ήταν πολύ χαμηλά για πρακτική χρήση.

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

Οι πρώτες συστοιχίες SOFC χρησιμοποίησαν ευγενή μέταλλα όπως πλατίνα, για τη κατασκευή των ηλεκτροδίων και των στερεών διασύνδεσης. Στις αρχές του 1970 νικέλιο/YSZ, In₂O₃ και CoCr₂O₄ χρησιμοποιήθηκαν για την άνοδο, την κάθοδο και το εξωτερικό στερεό αντίστοιχα. Το CoCr₂O₄ αργότερα αντικαταστάθηκε από το LaCr₂O₃ και στη συνέχεια το 1980 το LaMnO₃ και το LaCoO₃ προτάθηκαν για την κατασκευή της καθόδου. Πρόσφατα, κράματα υψηλών θερμοκρασιών δοκιμάστηκαν για τη επιλογή υλικού στις επίπεδες κυψέλες.[32-36]



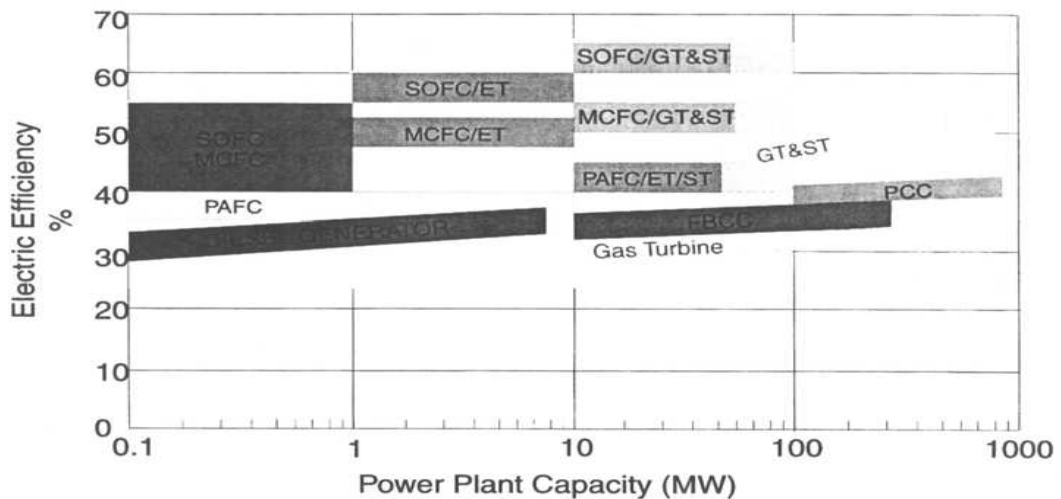
Σχήμα 4.1: Ιστορικό των κυψελών καυσίμων με εκκίνηση τις αρχές του 19^{ου} αιώνα και μέχρι σήμερα να συνεχίζεται η ανάπτυξη τους.[32]

4.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ SOFC

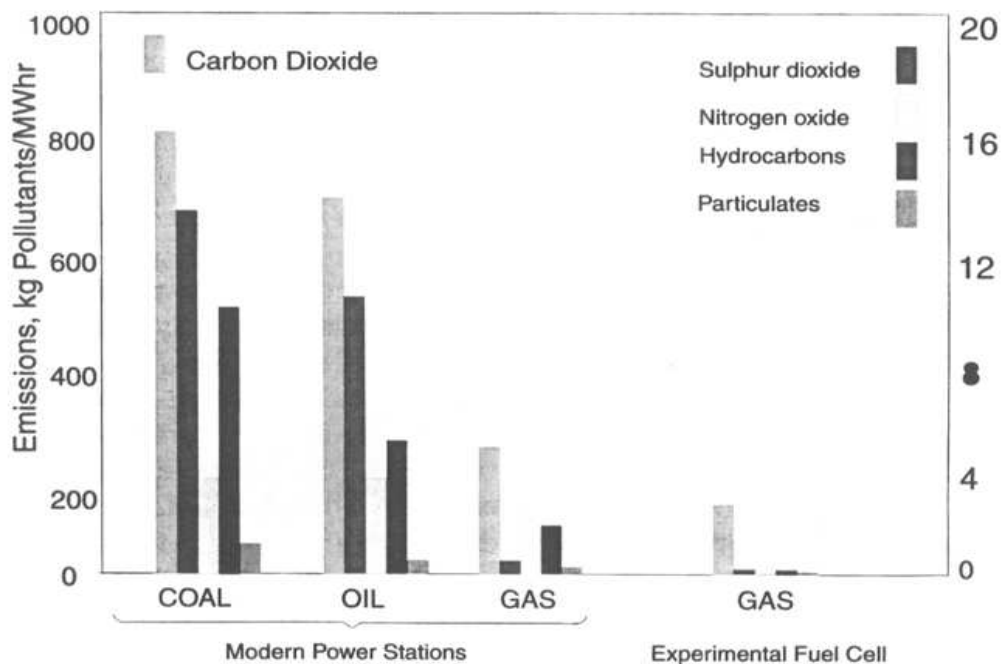
Ένα κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να οριστεί γενικά ως ένα κεραμικό πολυστρωματικό υλικό, το οποίο λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας αέριο καύσιμο και οξειδωτικό, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά τα χαρακτηριστικά προσδίδουν στο κελίο έναν αριθμό πλεονεκτημάτων, συγκρινόμενο με τις παραδοσιακές γεννήτριες και τους άλλους τύπους κελίων καυσίμου.[37,38,39]

- Υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (50%) μπορεί να επιτευχθεί σε συνδυασμένους κύκλους. Ακόμη υψηλότερες αποδόσεις που φτάνουν και το 70%, δίνει ο συνδυασμός κελιού καυσίμου και αεροστροβίλου (Σχήμα 4.2).
- Σημαντικά μειωμένη εκπομπή αερίων ρύπων (Σχήμα 4.3).
- Χαμηλά επίπεδα θορύβου.
- Υψηλής ποιότητας θερμότητα που είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις συμπαραγωγής ενέργειας θερμότητας.
- Προσφέρεται για την εσωτερική αναμόρφωση του φυσικού αερίου, με συνέπεια να μειώνεται σημαντικά το κόστος.
- Η χρήση ακριβών καταλυτών, όπως η πλατίνα, δεν είναι απαραίτητη
- Η συμπαραγωγή ενέργειας και χημικών είναι δυνατή όταν χρησιμοποιηθούν κατάλληλοι ηλεκτροκαταλύτες στην άνοδο.
- Δεν υπάρχουν προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη ή διάβρωσης των ηλεκτροδίων που εμφανίζονται σε άλλους τύπους κελίων καυσίμου.
- Η ζωή του κελιού είναι μεγαλύτερη, λόγω υψηλότερης αντοχής σε διάβρωση από προσμίξεις στο καύσιμο, όπως είναι το θείο.

- Τα κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν στις ανάγκες απόδοσης ισχύος για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της δυνατότητας κατασκευής σε συστοιχίες.
- Τέλος υπάρχει η δυνατότητα τα κελία καυσίμου να χρησιμοποιηθούν στην ηλεκτρόλυση.



Σχήμα 4.2: Σύγκριση αποδόσεων για διάφορα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ως συνάρτηση του μεγέθους της εγκατάστασης (PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell, FBCC - PCC Advance Coal Combustion techniques GT = Gas Turbine ST = Steam Turbine).[37]



Σχήμα 4.3 Σύγκριση των εκπομπών ρύπων από διάφορες εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας.[37]

Τα κελία καυσίμου παρουσιάζουν όμως και ένα σημαντικό αριθμό μειονεκτημάτων που σε μεγάλο βαθμό ευθύνονται για την καθυστέρηση στην ανάπτυξη της τεχνολογίας τους. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

- Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και τα φαινόμενα πόλωσης στα ηλεκτρόδια που αποτελούν ακόμη ανασταλτικούς παράγοντες ιδιαίτερα σε κελία που λειτουργούν σε μέση θερμοκρασία.
- Ο πιθανός σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων με χαμηλή αγωγιμότητα, λόγω αντιδράσεων στη διεπιφάνεια καθόδου ηλεκτρολύτη, πρέπει να αποφευχθεί.
- Η ψαθυρότητα των κεραμικών υλικών των συστατικών του κελίου δυσκολεύει την κατασκευή κελίων με διαστάσεις μεγαλύτερες από 0.2m². Αυτό αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα που δεν επιτρέπει την κατασκευή μονάδων της τάξεως MW.
- Η υποβάθμιση της απόδοσης της ανόδου, λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης που εμφανίζει ο καταλύτης.
- Ο υψηλός λόγος κόστους επένδυσης προς απόδοση που ισχύει σήμερα για τα κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

4.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΣΥΓΧΡΟΝΗΣ SOFC

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

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

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

Ένας τυπικός ηλεκτρολύτης κατασκευάζεται από οξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂), εμποτισμένο με μικρή ποσότητα οξειδίου του υτρίου (Y₂O₃), ένα οξείδιο (YSZ) ιοντικά αγώγιμο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η άνοδος κατασκευάζεται συνήθως από το κεραμομέταλλο νικελίου και ζirkονίου το οποίο παρέχει υψηλή ηλεκτροχημική απόδοση, καλή χημική σταθερότητα και βρίσκεται με χαμηλό κόστος. Από την άλλη η κάθοδος κατασκευάζεται από LaMnO₃ το οποίο πληρεί τις προϋποθέσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, επαρκή συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη και αποδεκτή θερμική επέκταση που να συμβαδίζει με τα άλλα στοιχεία του κελίου.

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

Τέλος πρόσφατες προσπάθειες στη τεχνολογία κυψελών καυσίμων επιδιώκουν να μειώσουν αισθητά το πάχος των κελιών με την προοπτική να διατηρήσουν σταθερή την ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Έτσι θα υφίσταται η ίδια ισχύς με μικρότερο κόστος.

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

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

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

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

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

- Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια είναι γρήγορες, με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται καταλύτης σε αυτά. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως η επιλογή των υλικών είναι περιορισμένη για λόγους αντοχή υλικών.
- Οι κυψέλες στερεού οξειδίου δεν παρουσιάζουν πρόβλημα στην έκθεση σε μονοξείδιο του άνθρακα. Στη πραγματικότητα υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες μπορούν να λειτουργήσουν σε σχετικά μεγάλα ποσοστά ακαθαρσιών στο καύσιμο.
- Οι SOFC έχουν τη δυνατότητα χρήσης μεγάλης ποικιλίας καυσίμων. Εκτός από το υδρογόνο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί βενζίνη, αλκοόλες, φυσικό αέριο και πολλά ακόμη. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, καύσιμα προέλευσης υδρογονανθράκων μπορούν να αναμορφωθούν εσωτερικά της κυψέλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μη χρήση εξωτερικού και ίσως ακριβού αναμορφωτή καυσίμου.
- Εκλύουν μεγάλες ποσότητες θερμότητας, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συμπαραγωγή σε συμβατικούς τρόπους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στις πρώτες βαθμίδες. Ο συνολικός βαθμός απόδοσης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά εκμεταλλεύοντας την αχρησιμοποίητη θερμότητα του κελιού.
- Λόγω του στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν οι κυψέλες στερεού οξειδίου, ο χειρισμός του ηλεκτρολύτη δεν παρουσιάζει πρόβλημα διαχείρισης (απώλεια υλικού και αλλαγή σύστασης). Σε αντίθεση με κυψέλες υγρών ηλεκτρολυτών, οι SOFC δεν χρειάζονται να αποθηκεύουν επιπλέον ποσότητα ηλεκτρολύτη.
- Λόγω της στερεάς κατάστασης όλων των στοιχείων του κελιού, οι SOFC μπορούν να πάρουν γεωμετρίες αδύνατες σε άλλες περιπτώσεις κελιών. Παρόλο αυτά η κατασκευή των δύσκολων αυτών γεωμετριών αποτελεί τεχνική πρόκληση.
- Τα στοιχεία τους παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα επιμέρους στοιχεία πρέπει να είναι πολύ μικρά για να μειώνονται οι εσωτερικές ηλεκτρικές απώλειες.[40-47]

4.5 ΤΥΠΟΙ ΣΥΣΤΟΙΧΙΩΝ ΤΗΣ SOFC

Οι συστοιχίες SOFC κατασκευάζονται δύο κυρίως τύπους, που σχετίζονται με τη γεωμετρία των επί μέρους τμημάτων και το τμήμα των μεμονωμένων κελιών που υποστηρίζει τη συστοιχία. Οι γεωμετρίες αυτές είναι η επίπεδη και η σωληνωτή. Οι συστοιχίες σωληνωτής γεωμετρίας είναι οι πιο ανεπτυγμένες σε επίπεδο εφαρμογής,

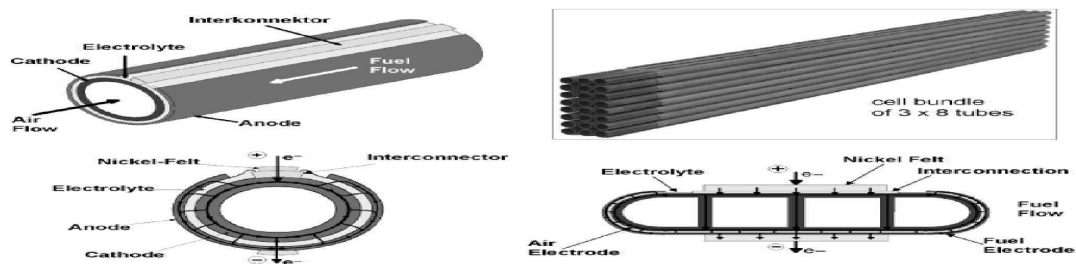
καθώς όλα τα εγκατεστημένα λειτουργικά συστήματα SOFC είναι σωληνωτής γεωμετρίας, αλλά οι συστοιχίες επίπεδης γεωμετρίας είναι σαφώς πιο υποσχόμενες καθώς αποδίδουν ισχύ ανα επιφάνεια σημαντικά μεγαλύτερη, έως και μία τάξη μεγέθους, συγκριτικά με τις συστοιχίες επίπεδης γεωμετρίας.

4.5.1 ΣΥΣΤΟΙΧΙΕΣ ΣΩΛΗΝΩΤΗΣ ΣΥΣΤΟΙΧΙΑΣ

Οι συστοιχίες σωληνωτής γεωμετρίας έχουν αναπτυχθεί από την εταιρία Siemens Westinghouse. Η προσέγγιση αφορά σωληνωτά κελιά, καθοδικά υποστηριγμένα, συνδεδεμένα ηλεκτρικά με κεραμικό διασυνδετικό. Τα κελιά είναι σωλήνες μήκους 1,5m, κατασκευασμένοι από το υλικό της καθόδου(LSM) με τη μέθοδο της διέλασης και πυροσυσσωμάτωση. Στη συνέχεια στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα εναποτίθεται ο ηλεκτρολύτης YSZ, πάχους περίπου 40μm, με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής εναπόθεσης με ατμό(Electrochemical Vapor Deposition, EVD). Η άνοδος Ni/YSZ εναποτίθεται στο εξωτερικό του σωλήνα με τη μέθοδο EVD ή με πυροσυσσωμάτωση υλός NiO-YSZ. Το διασυνδετικό που χρησιμοποιείται στις σωληνωτές συστοιχίες είναι LaCrO₃ ντοπαρισμένο με Ca ή Sr και εναποτίθεται, σε μία λωρίδα που διατρέχει όλο το μήκος του σωλήνα, με τη μέθοδο Plasma Spraying. Το οξειδωτικό μέσο παρέχεται στο εσωτερικό του σωλήνα ενώ η τροφοδοσία του καυσίμου γίνεται από την εξωτερική πλευρά των κυλίνδρων. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα των σωληνωτών συστοιχιών είναι η απουσία επισφραγιστικών, που απλοποιεί σημαντικά το σύστημα, μειώνει το κόστος του και αυξάνει τη μακροβιότητά του.

Οι σωληνωτές συστοιχίες αποδίδουν πυκνότητες ισχύος της τάξης των 200mW/cm² σε θερμοκρασίες 900-1000°C. Στο σχήμα 4.4 φαίνεται η δομή του μεμονωμένου κελιού(σωλήνας), μία συστοιχία 3*8 κελιών σωληνωτής δομής καθώς και η νεότερης τεχνολογίας δομή πεπλατυσμένου σωλήνα. Οι χαμηλές σχετικά πυκνότητες ρεύματος που αποδίδουν οι σωλήνες, οδήγησαν στον σχεδιασμό πεπλατυσμένου σωλήνα ο οποίος οδηγεί σε χαμηλότερη ωμική αντίσταση και κατά συνέπεια σε αυξημένη παραγωγή ισχύος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4 η δομή πεπλατυσμένου σωλήνα περιλαμβάνει εσωτερικά πολλαπλά κανάλια τροφοδοσίας. Και σε αυτή την περίπτωση η συστοιχία δεν απαιτεί επισφραγιστικό. [45]

Εκτός από την εταιρία Siemens Westinghouse και άλλοι κατασκευαστές ακολουθούν το πρότυπο της σωληνωτής γεωμετρίας. Η εταιρία TOYO της Ιαπωνίας χρησιμοποιεί τη σωληνωτή γεωμετρία, χρησιμοποιώντας σωλήνες μικρότερου μήκους, της τάξης των 0,5m, και επιχειρώντας να ενσωματώσει τεχνολογίες χαμηλότερου κόστους στην κατασκευή των κελιών. Μία παραλλαγή της σωληνωτής διάταξης χρησιμοποιείται από την Mitsubishi Heavy Industries. Τα μεμονωμένα κελιά τοποθετούνται σε ένα πορώδη κεντρικό υποστηρικτικό σωλήνα και συνδέονται σε σειρά με κεραμικούς διασυνδετικούς δακτυλίους, δομή που οδηγεί σε μεγαλύτερες τάσεις στο σύστημα.

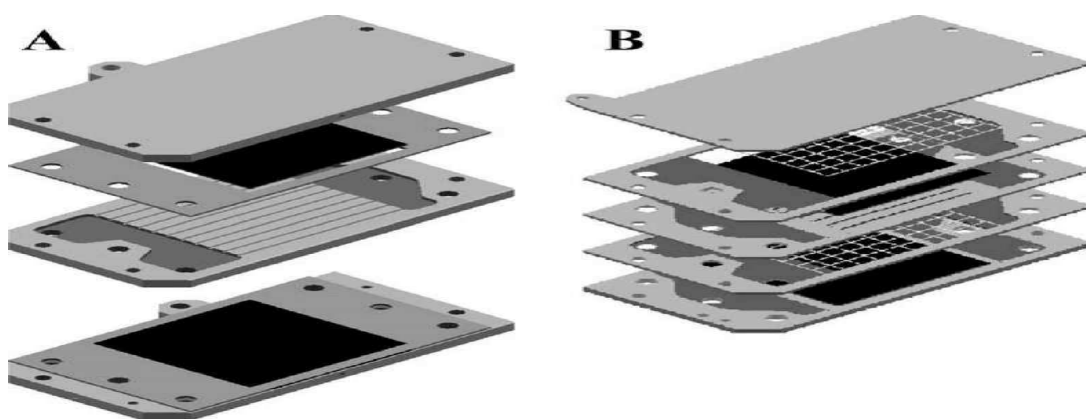


Σχήμα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση σωληνωτού μονού κελιού και συστοιχίας σωληνωτών κελιών της εταιρίας Siemens Westinghouse Power Corporation. Στο σχήμα αναπαρίσταται επίσης και η δομή πεπλατυσμένου σωλήνα. [46]

4.5.2 ΣΥΣΤΟΙΧΙΕΣ ΕΠΙΠΕΔΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

Οι συστοιχίες επίπεδης γεωμετρίας είναι οι πιο υποσχόμενες διατάξεις για παραγωγή ενέργειας από κυψέλες SOFC με μεγάλη πυκνότητα ισχύος, γεγονός που τις κάνει κατάλληλες για χρήση ακόμα και σε κινητές πηγές παραγωγής ενέργειας. Οι πρώτες συστοιχίες επίπεδης αναπτύχθηκαν και μοντελοποιήθηκαν από τους Michaels, Vayenas και Hegedus τη δεκαετία του 1980. Σήμερα κάθε μεμονωμένο κελί στις συστοιχίες επίπεδης γεωμετρίας είναι μία επίπεδη πλάκα ανόδου /ηλεκτρολύτη/καθόδου, εγκλεισμένη σε διασυνδεδετικές πλάκες, οι οποίες στηρίζουν μηχανικά τη διάταξη και φέρουν τα κανάλια τροφοδοσίας των αερίων. Αυτή η διάταξη συνδέει ηλεκτρικά τα διαδοχικά κελιά σε σειρά. Τα επί μέρους τμήματα των μερών της επίπεδης συστοιχίας (ηλεκτροχημικό κελί και διασυνδεδετικά) κατασκευάζονται με απλούστερες και φθηνότερες τεχνικές συγκριτικά με τα τμήματα των σωληνωτών συστοιχιών, ενώ και το σχήμα τους είναι απλούστερο, οδηγώντας σε σημαντική μείωση του κόστους. Παρ' ότι η βασική διάταξη επίπεδων κελιών και διασυνδεδετικών είναι κοινός τόπος οι συστοιχίες διαφορετικών κατασκευαστών διαφέρουν σημαντικά ως προς τη δομή τους. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ανοδικά υποστηριγμένα συστήματα επίπεδων συστοιχιών τα οποία έχουν και την μεγαλύτερη απόδοση ισχύος.

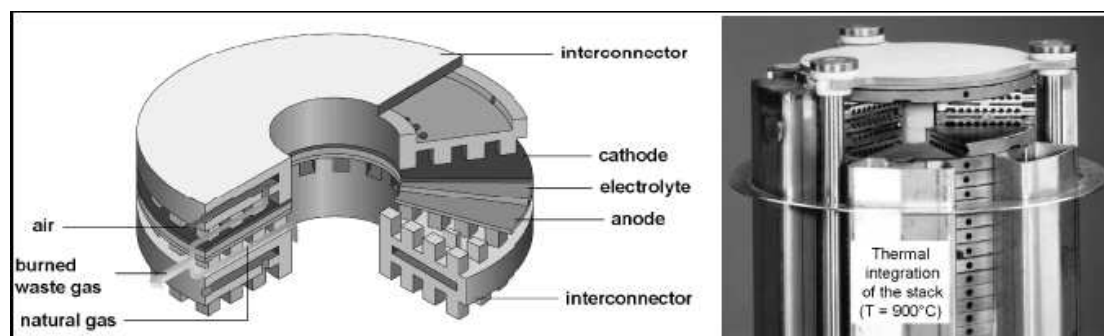
Ένα τέτοιο σύστημα συστοιχίας επίπεδης γεωμετρίας έχει αναπτυχθεί στο ερευνητικό κέντρο Jillich της Γερμανίας. Βασίζεται σε ανοδικά υποστηριγμένα κελιά, με πάχος κεραμομεταλλικής ανόδου 1,5 mm, με ηλεκτρολύτη πάχους 15-40 μm και καθοδικά ηλεκτρόδια LSCF. Η δομή ενός μονού κελιού αυτής της συστοιχίας φαίνεται στο σχήμα 4.5. Η θερμοκρασία λειτουργίας της συστοιχίας ήταν 700 — 800 °C και επέτρεπε τη χρήση μεταλλικών διασυνδεδετικών (CroFer₂2APU) τα οποία ήταν σχεδιασμένα έτσι ώστε να συγκαλούνται μεταξύ τους ανά μεμονωμένο κελί και να συνδέονται στη συστοιχία μεταξύ τους με επισφραγιστικό κεραμικού-υάλου (Ba-Ca- Al-Si), Η συστοιχία με 60 κελιά διαστάσεων 20x20 cm λειτούργησε αποδίδοντας 13,3 kW με καύσιμο υδρογόνο σε πυκνότητα ρεύματος 0,74 A/cm².



Σχήμα 4.5: Μονό κελί και μεταλλικά διασυνδεδετικά της συστοιχίας επίπεδης γεωμετρίας του ερευνητικού κέντρου Jillich της Γερμανίας. Το διασυνδεδετικό μαζί με το κελί και το μεταλλικό πλαίσιο συγκολλούνται και συγκρατούνται στη συστοιχία με επισφραγιστικό κεραμικού-υάλου.[49]

Ένας άλλος κατασκευαστής που ακολουθεί την επίπεδη γεωμετρία είναι η εταιρία Hexis Sulzer της Ελβετίας, Η ιδιαιτερότητα των συστημάτων αυτού του κατασκευαστή είναι ότι η συστοιχία δεν χρησιμοποιεί επισφραγιστικά. Τα κελιά έχουν σχήμα δίσκου, όπως φαίνεται

στο σχήμα 4.6 και το καύσιμο τροφοδοτείται από το κέντρο του κυλίνδρου που σχηματίζουν οι δίσκοι, Η διάταξη είναι έτσι σχεδιασμένη ώστε το καύσιμο που δεν έχει αντιδράσει στα κελιά της συστοιχίας να καίγεται κατά την έξοδο από τη συστοιχία.



Σχήμα 4.6: Σχεδιασμός και συστοιχία της εταιρίας Hexis Sulzer . Τα κελιά έχουν σχήμα δίσκου και το καύσιμο τροφοδοτείται από το κέντρο του κυλίνδρου που σχηματίζουν οι δίσκοι.[50]

Μερικοί ακόμα από τους κατασκευαστές που ασχολούνται με την ανάπτυξη συστοιχιών επίπεδης γεωμετρίας είναι οι : Global Thermoelectric (Καναδάς), Delphi σε συνεργασία με το Pacific Northwest National Laboratory των ΗΠΑ και Haldor Topsoe της Δανίας σε συνεργασία με το ερευνητικό κέντρο Riso.[47-50]

4.6 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Στα κελιά καυσίμου ακόμη και μικρές απώλειες, οι οποίες προκαλούνται από την πόλωση στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, είναι ουσιώδεις για την επίτευξη υψηλών αποδοτικότητας όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μεταξύ των διαφόρων τύπων στοιχείων καυσίμου κυριαρχεί η γνώμη πως τα SOFCs αντιμετωπίζουν περιορισμένο αριθμό προβλημάτων αναφορικά με τους ρυθμούς των καταλυτικών αντιδράσεων, ενώ επιπλέον εμφανίζουν να έχουν μια ευρεία κλίμακα επιλογής υλικών για τη χρήση τους ως ηλεκτρόδια. Βέβαια αυτός ο ισχυρισμός δεν είναι απόλυτα αληθής καθώς ένας μικρός μόνο αριθμός υποψηφίων υλικών εκπληρώνουν τις αναγκαίες απαιτήσεις για την χρήση τους ως ηλεκτρόδια στα SOFCs, οι οποίες συνοψίζονται παρακάτω:

1. Ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα. Το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να καταλύει τις ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο κελί. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου θα πρέπει να καταλύεται η αναγωγή του O_2 , ενώ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου η ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου (H_2 , CO , C_nH_m κ.α.) και η πιθανή επεξεργασία του (καταλυτική αναμόρφωση, μερική οξείδωση).
2. Υψηλή ηλεκτρονική (και κατά προτίμηση ιοντική) αγωγιμότητα. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι υψηλότερη από $10 S cm^{-1}$ ώστε να επιτυγχάνεται επαρκής σύνδεση (connectivity) με τους συλλέκτες του ρεύματος. Μικτή ιοντική-ηλεκτρονική αγωγιμότητα είναι προτιμητέα ώστε να αξιοποιείται το σύνολο της επιφάνειας του ηλεκτροδίου ως ενεργό κέντρο για την αντίδραση.
3. Χημική σταθερότητα και συμβατότητα. Το υλικό θα πρέπει να διατηρεί τις αρχικές του ιδιότητες όντας σε επαφή με τον ηλεκτρολύτη και το συνδέτη (interconnect material) εξασφαλίζοντας μακροχρόνια αξιοπιστία.
4. Πορώδη μικροδομή ώστε να επιτρέπεται η μεταφορά του αερίου καυσίμου προς τα σημεία της αντίδρασης.
5. Υψηλή σταθερότητα μικροδομής. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων του υλικού

κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας ενός SOFC οδηγεί σε μείωση των ενεργών καταλυτικών κέντρων για την αντίδραση.

6. Μηχανική συμβατότητα με τα υπόλοιπα δομικά στοιχεία του κελιού. Σημαντικές διαφορές στη θερμική διαστολή των υλικών που βρίσκονται σε επαφή ενδέχεται να προκαλέσει ρωγμές ή ακόμη και αστοχία της διάταξης είτε κατά την επανεκκίνηση είτε κατά τη διακοπή λειτουργίας της ή και κατά την κατασκευή του κελιού.
7. Χαμηλό κόστος. Αντίθετα με τα PAFCs ή τα PEFCs, η χρήση υψηλού κόστους καταλυτών ευγενών μετάλλων δεν είναι απαραίτητη στην τεχνολογία των SOFCs. Όμως ο περαιτέρω περιορισμός του κόστους της διάταξης κρίνεται σημαντικός. Συγκεκριμένα, όταν το ηλεκτρόδιο είναι σχεδιασμένο να υποστηρίζει τον στερεό ηλεκτρολύτη η επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος αναμένεται να αποβεί οικονομικά αποδοτική.

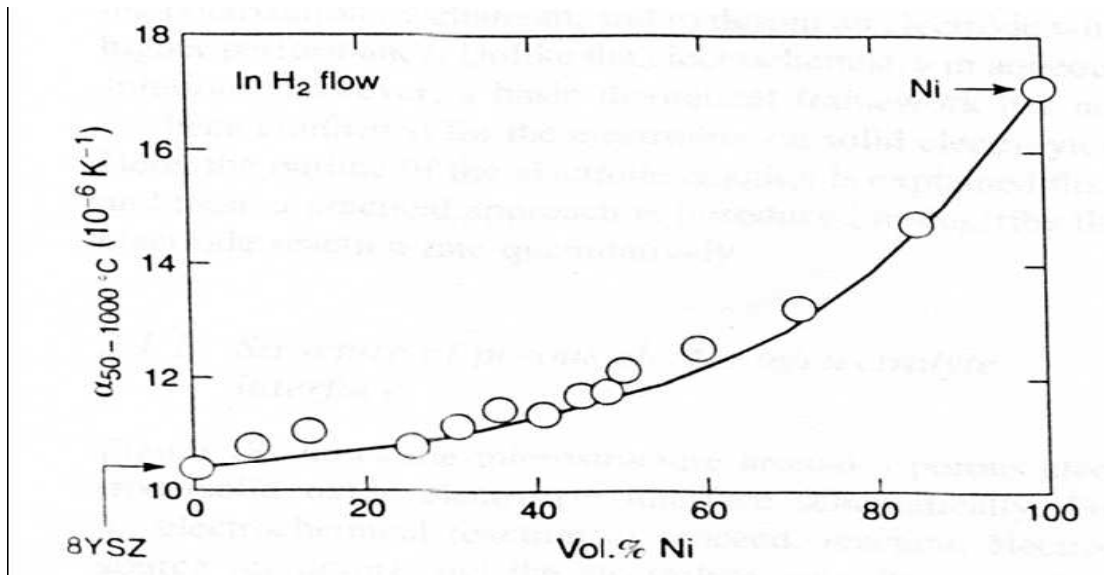
4.6.1 ΑΝΟΔΟΣ

Στα SOFCs η άνοδος αποτελεί το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου. Η οξείδωση του υδρογόνου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες αντιδράσεις στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου. Η ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας τη σημειογραφία Kroger-Vink ως εξής:
$$\text{H}_2 + \text{O}_o \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2e^- + \text{Vo}^{\bullet\bullet}$$

Λόγω των αυστηρών απαιτήσεων λειτουργίας του ηλεκτροδίου της ανόδου σε ισχυρά αναγωγικές συνθήκες παρουσιάζοντας παράλληλα υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, κατ'αρχήν υποψήφια υλικά μπορούν να αποτελέσουν καθαρά πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια. Αρκετά μέταλλα όπως το Ni, ο Pt και το Ru έχουν αξιολογηθεί ως υλικά ανόδου. Οι Setoguchi et al μελέτησαν την ηλεκτροχημική ενεργότητα των μετάλλων Ni, Co, Fe, Pt, Mn και Ru και βρήκαν ότι το Ni, πέραν του χαμηλού του κόστους, παρουσιάζει την υψηλότερη ηλεκτροχημική ενεργότητα για την αντίδραση της οξείδωσης του H₂.

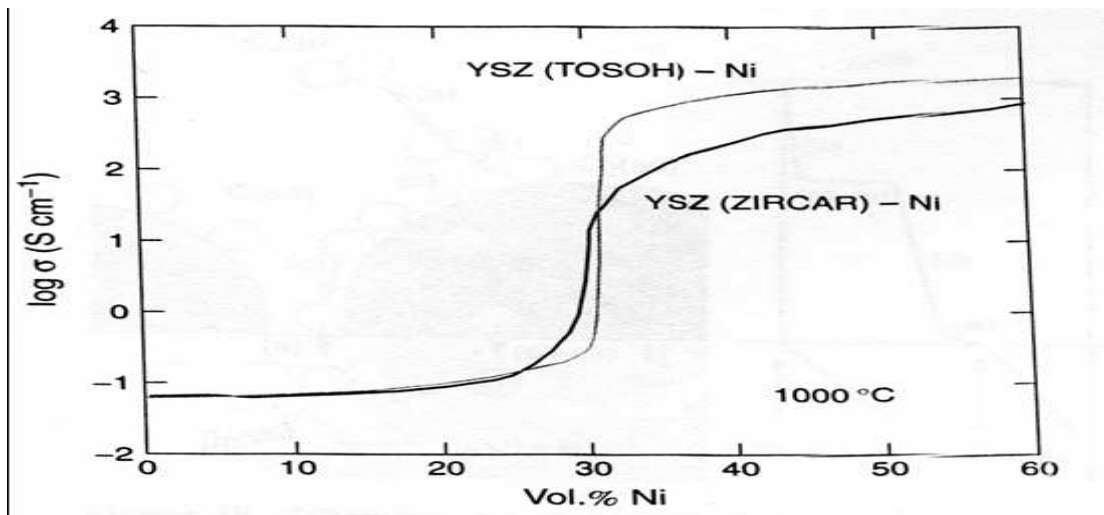
Για το λόγο αυτό οι περισσότερες μελέτες εστιάστηκαν σε υλικά βασιζόμενα στο Ni (Ni-based materials) καθώς το νικέλιο είναι γνωστό πως αποτελεί επιπλέον καλό καταλύτη τόσο για την ηλεκτροχημική οξείδωση του CO όσο και για την αντίδραση της καταλυτικής αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων. Το πρόβλημα που εντοπίζεται στη χρήση του καθαρού νικελίου ως ανόδου στα SOFCs έγκειται στην αστάθεια της μικροδομής του έπειτα από παραμονή σε υψηλές θερμοκρασίες και στην μηχανική ασυμβατότητά του με το στερεό ηλεκτρολύτη. Για να αποφευχθούν αυτά τα προβλήματα χρησιμοποιούνται ως άνοδοι κεραμομεταλλικά υλικά (cermets) με μεταλλική φάση το Ni και κεραμική συνιστώσα το 8YSZ. Η συνεισφορά του κεραμικού YSZ έγκειται στο να υποστηρίζει τα σωματίδια του νικελίου και να παρεμποδίζει την συσσωμάτωσή τους στη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού. Επιπροσθέτως, η προσθήκη του YSZ διευρύνει τη ζώνη αντίδρασης από τα triple phase boundaries σε όλη τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/καυσίμου, καθώς επιτρέπει τη δίοδο O²⁻ εντός του ηλεκτροδίου της ανόδου, ενώ παράλληλα μειώνει σημαντικά τη θερμική διαστολή του σύνθετου υλικού (Ni/8YSZ) βελτιώνοντας τη μηχανική του συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής (TEC) του Ni είναι $16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ και παρουσιάζεται κατά πολύ υψηλότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο συντελεστή του 8YSZ ο οποίος είναι $10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Με συνδυασμό των δύο φάσεων, τα αντίστοιχα Ni/8YSZ κεραμομεταλλικά υλικά παρουσιάζουν τιμές για τον TEC μεταξύ των δύο προαναφερθέντων τιμών. Στο σχήμα 4.7 απεικονίζεται η εξάρτηση της θερμικής διαστολής των Ni/8YSZ κεραμομεταλλικών υλικών σε εξάρτηση από την περιεκτικότητα σε Ni



Σχήμα 4.7 θερμικής διαστολής των Ni/8YSZ κεραμομεταλλικών στη θερμοκρασιακή περιοχή 50-1000°C υπό ροή H₂. [51]

Από την άποψη της μηχανικής συμβατότητας η περιεκτικότητα του κεραμομεταλλικού σε μεταλλική φάση θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη. Στην αντίπερα όχθη είναι γνωστό πως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni. Πολλές θεωρίες έχουν αναπτυχθεί στην προσπάθεια να προβλεφθεί η τιμή της αγωγιμότητας τέτοιων σύνθετων υλικών. Η αγωγιμότητα των Ni/8YSZ κεραμομεταλλικών υλικών σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο περιγράφεται από την σιγμοειδή καμπύλη του διαγράμματος στο σχήμα 4.7 όπως αυτή προβλέπεται από τη θεωρία αλλαγής της μητρικής φάσης ενός σύνθετου υλικού (percolation theory)



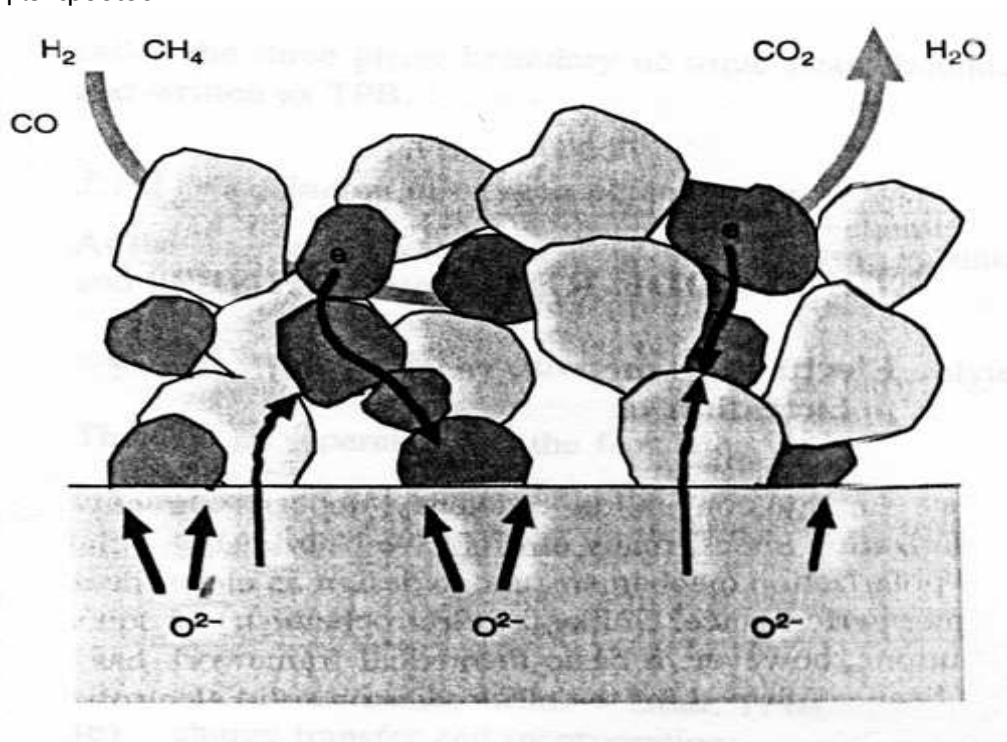
Σχήμα 4.8: Ηλεκτρική αγωγιμότητα των Ni/8YSZ κεραμομεταλλικών ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Ni. [51]

Η οριακή τιμή μετάβασης της μητρικής φάσης από κεραμική σε μεταλλική αντιστοιχεί σε αναλογία περίπου 30 vol% σε Ni και εξαρτάται από το λόγο του μεγέθους των κόκκων των δύο φάσεων, το πορώδες και την κατανομή των επιμέρους φάσεων στο σύνθετο υλικό. Αυτή η συμπεριφορά του cermet όσον αφορά την αγωγιμότητα μπορεί να εξηγηθεί από την

παρουσία δύο μηχανισμών αγωγής μέσα από το κεραμομεταλλικό ηλεκτρόδιο: μία δίοδος για τα ηλεκτρόνια μέσω του νικελίου και μία δίοδος για τα ιόντα μέσω του 8YSZ. Κάτω από περιεκτικότητες 30 vol% σε Ni η αγωγιμότητα του cermet είναι παρόμοια με αυτή του 8YSZ δηλαδή αγωγή ιόντων μέσω της κεραμικής φάσης. Πάνω από 30 vol% περιεκτικότητα σε Ni η αγωγιμότητα αυξάνει κατά περίπου τρεις τάξεις μεγέθους, μεταβολή η οποία ανταποκρίνεται στο γεγονός της αλλαγής του μηχανισμού αγωγής, δηλαδή των ηλεκτρονίων μέσω της φάσης του Ni. Η βέλτιστη περιεκτικότητα του κεραμομεταλλικού σε μεταλλική φάση είναι ελαφρώς υψηλότερη από την οριακή τιμή και συνήθως επιλέγονται περιεκτικότητες μεταξύ 35-45 vol% Ni.

Επιπλέον, η παρουσία του YSZ στο κεραμομεταλλικό συνεισφέρει στην προώθηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Συγκεκριμένα οι De Boer et al παρατήρησαν σημαντική μείωση των φαινομένων πόλωσης της ανόδου έπειτα από την τροποποίησή της επιφάνειας με εναπόθεση λεπτόκοκκων σωματιδίων YSZ σε πορώδες ηλεκτρόδιο Ni σε σχέση με το μη-τροποποιημένο ηλεκτρόδιο (pure Ni). Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το YSZ διαδραματίζει έναν σημαντικό ηλεκτροκαταλυτικό ρόλο στη δημιουργία επιπλέον ενεργών κέντρων για την αντίδραση.

Σήμερα το Ni/8YSZ κεραμομεταλλικό αποτελεί την πιο διαδεδομένη άνοδο στην τεχνολογία των SOFCs. Στο σχήμα απεικονίζεται γραφικά η δομή του Ni/YSZ κεραμομεταλλικού. Τα σωματίδια του Ni και του YSZ αποτελούν τις δίοδους αγωγής των ηλεκτρονίων και των ιόντων O^{2-} εντός του ηλεκτροδίου, αντίστοιχα. Η κατανομή των ηλεκτροχημικά ενεργών κέντρων για την αντίδραση δεν περιορίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη (TPB) αλλά επεκτείνεται και εντός του στρώματος του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση του ανοδικού ηλεκτροδίου Ni/8YSZ.[53]

Για την κατασκευή ενός Ni/YSZ κεραμομεταλλικού υλικού ανόδου με υψηλή απόδοση θα πρέπει να ικανοποιούνται οι ακόλουθες συνθήκες:

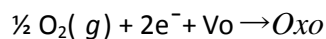
1. Ικανοποιητική επαφή μεταξύ των σωματιδίων του Ni, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ένα συνεχές μεταλλικό δίκτυο εντός του ηλεκτροδίου. Σε αντίθετη περίπτωση το ηλεκτρικό

ρεύμα θα συναντά σημαντικές αντιστάσεις κατά τη δίοδό του μέσω του Ni/YSZ κεραμομεταλλικού.

2. Ισχυρή σύνδεση μεταξύ των σωματιδίων του YSZ, η οποία θα διασφαλίσει την αγωγή των ιόντων O^{2-} προς τα σημεία της αντίδρασης.
3. Καλή συνάφεια μεταξύ των σωματιδίων του Ni και του YSZ ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η μακροχρόνια σταθερότητα της μικροδομής του κεραμομεταλλικού υπό συνθήκες λειτουργίας του SOFC.
4. Η μελέτη για την ανάπτυξη άλλων υλικών κατάλληλων για τη συγκεκριμένη εφαρμογή και κυρίως οξειδίων που εμφανίζουν ηλεκτρονική αγωγιμότητα όπως περοβσκίτες, πυροχλωρίδια αλλά και κεραμομεταλλικών του Ni με άλλες οξειδικές φάσεις όπως CeO_2 και TiO_2 ή άλλων μετάλλων (Co,Ru) με YSZ έχουν πραγματοποιηθεί χωρίς όμως τα αποτελέσματα να είναι ενθαρυντικά σε τέτοιο βαθμό ώστε τα υλικά αυτά να χρησιμοποιηθούν σε αντικατάσταση του 'state of the art' κεραμομεταλλικού Ni/8YSZ.

4.6.2 ΚΑΘΟΔΟΣ

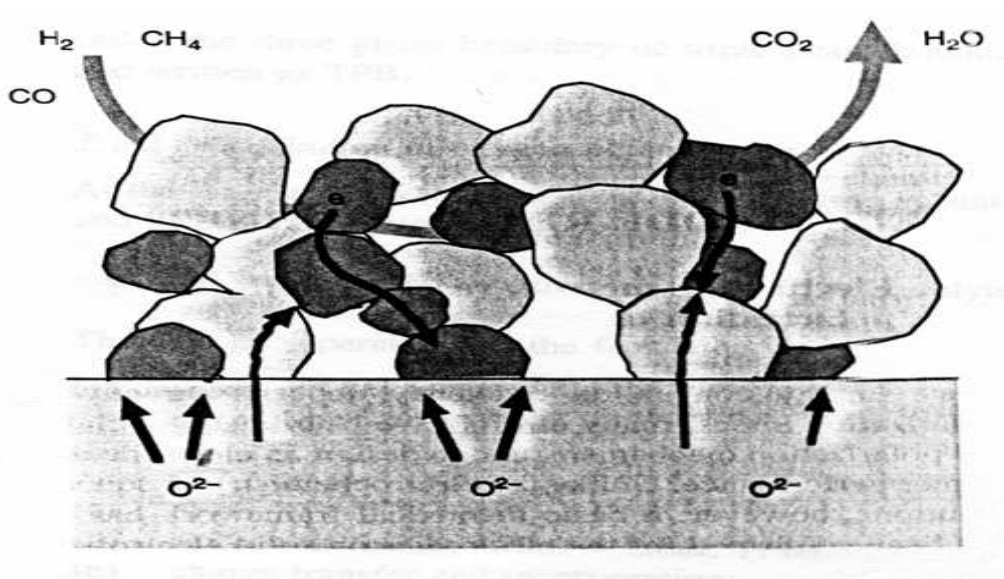
Στα SOFCs η κάθοδος αποτελεί το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα η αναγωγή των ιόντων του οξυγόνου, η οποία μπορεί να εκφρασθεί χρησιμοποιώντας τη σημειογραφία Kroger-Vink ως εξής:



Διάφορα ευγενή μέταλλα και οξείδια μετάλλων έχουν μελετηθεί για την πιθανή χρήση τους ως κάθοδοι στα SOFCs. Η χρήση λευκόχρυσου, ο οποίος αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή ευγενή μέταλλα έχοντας πρακτική εφαρμογή στους αισθητήρες οξυγόνου, περιορίζεται μόνο για ερευνητικούς σκοπούς δεδομένου του υψηλού του κόστους. Ο χρυσός παρουσιάζεται λιγότερο ενεργός εν συγκρίσει με το λευκόχρυσο, ενώ ο άργυρος, ο οποίος εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως καθοδικό ηλεκτρόδιο, εισάγει προβλήματα λόγω του χαμηλού του σημείου τήξεως ($961^\circ C$) και της πιθανής εξάτμισής του στις θερμοκρασίες λειτουργίας της διάταξης.

Ένας μεγάλος αριθμός οξειδίων έχουν μελετηθεί ως προς την πιθανή τους χρήση. Μεταξύ αυτών ορισμένα οξείδια περοβσκιτικής δομής, όπως $LaCoO_3$, $LaFeO_3$, $LaMnO_3$ κ. α. με μέρος των θέσεων που καταλαμβάνονται από ιόντα La να υποκαθίστανται από στοιχεία σπάνιων γαιών όπως Ca ή Sr, να αποτελούν εξαιρετικά υποψήφια καθοδικά υλικά. Συγκεκριμένα οι περοβσκίτες του τύπου $(La,Sr)CoO_3$ εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρονική και μικτή ιοντική αγωγιμότητα, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν άριστη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου. Ωστόσο, τα οξείδια $LaCoO_3$, $LaFeO_3$ έχουν διαπιστωθεί πως αντιδρούν δραστικά με το στερεό ηλεκτρολύτη (8YSZ) σχηματίζοντας μη αγωγίμες φάσεις όπως $La_2Zr_2O_7$. Τελικώς, μέχρι σήμερα το πιο κοινώς χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο καθόδου στα SOFCs αποτελεί το οξείδιο $(La,Sr)MnO_3$ (LSM).

Το ενισχυμένο με στοιχεία αλκαλικών γαιών (Alkaline Earth, AE=Sr, Ca) μικτό οξείδιο λανθανίου μαγγανίου ($LaMnO_3$) έχει περοβσκίτη δομή (ABO_3) όπως εικονίζεται στο σχήμα 4.9.



Σχήμα 4.9: Το κρυσταλλικό πλέγμα της περοβσκιτικής δομής (ABO_3).[51]

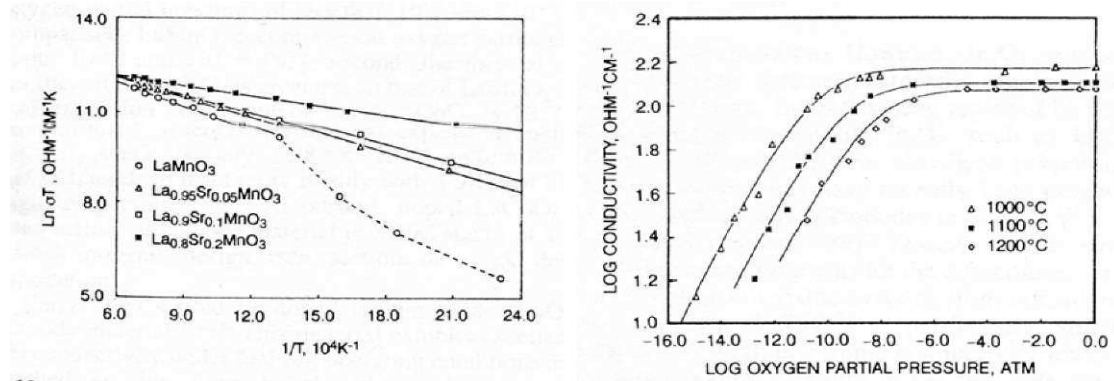
Τα ιόντα του στοιχείου αλκαλικών γαιών και του λανθανίου είναι τοποθετημένα στη "θέση Α" στο κρυσταλλικό πλέγμα περιστοιχισμένα από 12 ιόντα οξυγόνου, ενώ τα ιόντα μαγγανίου καταλαμβάνουν τη "θέση Β". Το πλέγμα του μη-ενισχυμένου μικτού οξειδίου $LaMnO_3$ είναι ορθορομβικό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ μεταπίπτει σε ρομβοεδρικό στη θερμοκρασία των $387^\circ C$. Σε υψηλές θερμοκρασίες το υλικό ενδέχεται να παρουσιάσει περίσσεια ή έλλειμμα οξυγόνου ανάλογα με την μερική πίεση του οξυγόνου. Κάτω από πολύ αναγωγικές συνθήκες το $LaMnO_3$ διασπάται σε La_2O_3 και MnO , μεταβολή η οποία είναι αντιστρεπτή. Η κρίσιμη μερική πίεση οξυγόνου πέρα από την οποία λαμβάνει χώρα η διάσπαση του $LaMnO_3$ εξαρτάται από τη θερμοκρασία και μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Χαρακτηριστικά, στη θερμοκρασία των $1000^\circ C$ η κρίσιμη μερική πίεση για το μη ενισχυμένο οξείδιο λανθανίου μαγγανίου κυμαίνεται μεταξύ 10^{-14} - 10^{-15} atm.

Η αντικατάσταση των ιόντων που καταλαμβάνουν τις θέσεις Α ή Β στο κρυσταλλικό πλέγμα του $LaMnO_3$ από ιόντα χαμηλότερου φορτίου ενισχύει σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Έχει μελετηθεί πλήθος κατιόντων προσθήκης όπως το στρόντιο, το ασβέστιο, το βάριο, το νικέλιο ή το μαγνήσιο. Επί του παρόντος η ενίσχυση με Sr του μικτού οξειδίου λανθανίου μαγγανίου αποτελεί το πιο ευρέως διαδεδομένο υλικό καθόδου στην τεχνολογία των SOFCs εξαιτίας της βελτιωμένης χημικής και μηχανικής του συμβατότητας με τον 8YSZ ηλεκτρολύτη (Πίνακας 2) καθώς και της υψηλής ηλεκτρονικής του αγωγιμότητας σε οξειδωτικές συνθήκες.

Πίνακας 2: Συντελεστής θερμικής διαστολής του συστήματος $(La,Sr)MnO_3$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $25-1100^\circ C$.

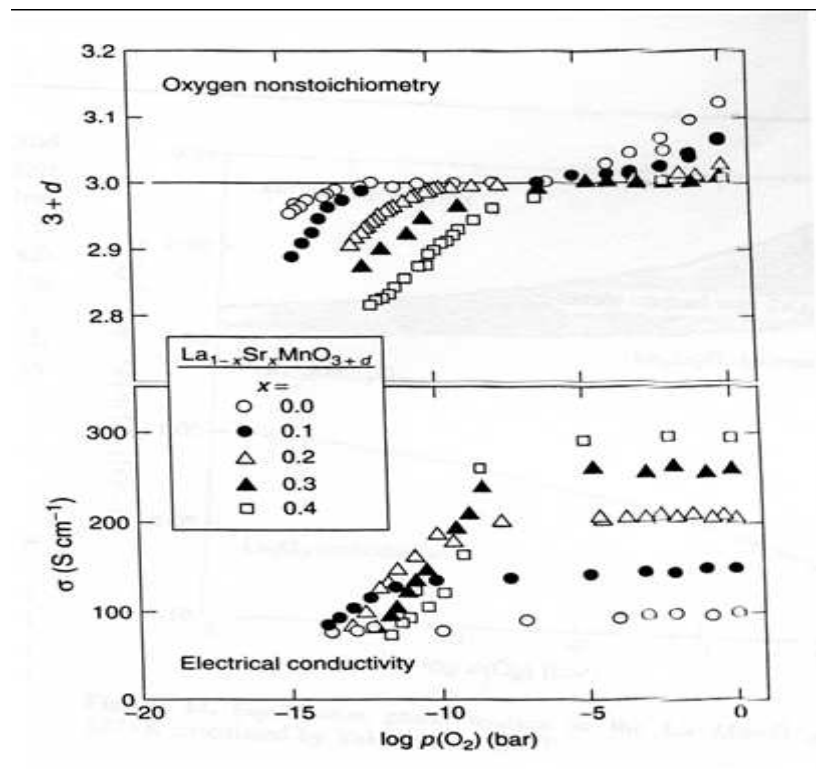
ΣΥΝΘΕΣΗ	Thermal expansion coefficient ($\times 10^{-6} K^{-1}$)
$La_{0.99}MnO_3$	11.2
$La_{0.94}Sr_{0.05}MnO_3$	11.7
$La_{0.89}Sr_{0.10}MnO_3$	12.0
$La_{0.79}Sr_{0.20}MnO_3$	12.4
$La_{0.69}Sr_{0.30}MnO_3$	12.8

Στο σχήμα 4.10 απεικονίζονται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του (La,Sr)MnO₃ για διάφορες περιεκτικότητες ιόντος προσθήκης και η ηλεκτρική αγωγιμότητα για ποσοστό προσθήκης x_{Sr}=0.20at% ως εξάρτηση από τη μερική πίεση του οξυγόνου, αντιστοίχως.



Σχήμα 4.10: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος (LA, SR)MNO₃ ως εξάρτηση της θερμοκρασίας (PO =1 ATM) και της Μερικής πίεσης του οξυγόνου.

Οι Mizusaki et al υπολόγισαν την απόκλιση του LSM από τη στοιχειομετρία καθώς και την ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος για διάφορα ποσοστά ιόντος προσθήκης, Sr³⁺ (Σχήμα 4.11).



Σχήμα 4.11: Απόκλιση του (La,Sr)MnO₃ από τη στοιχείο μετρία και ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 1000°C.

Η ακριβής σύνθεση του LSM επηρεάζει τις χημικές ιδιότητες της καθόδου. Η χημική συμβατότητα με τον 8YSZ ηλεκτρολύτη είναι εξαιρετικά σημαντική καθώς ο σχηματισμός

φάσεων χαμηλής αγωγιμότητας ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3) υποβιβάζει την απόδοση της καθόδου. Έχει βρεθεί πως η εισαγωγή περισσειας Mn (1-10%) περιορίζει την δραστηριότητα του La και του Sr σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1300°C . Τέλος, ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην εξασφάλιση της σταθερότητας της μικροδομής.[51-54]

4.7 ΣΥΝΔΕΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Η κατασκευή κατάλληλων συνδετικών υλικών (interconnects) αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην ευρεία εμπορική εφαρμογή των SOFC, Ο ρόλος των διασυνδετικών υλικών είναι να διαχωρίζουν τα αέρια ρεύματα στα μεμονωμένα κελιά μίας συστοιχίας και να λειτουργούν σαν συλλέκτες ρεύματος για το παραγόμενο ρεύμα της συστοιχίας. Το διασυνδετικό υλικό είναι σε επαφή με όλα τα μέρη της συστοιχίας, και η αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας των SOFC δημιουργεί απαιτήσεις για τις ιδιότητες των υλικών αυτών σε βάθος χιλιάδων ωρών λειτουργίας,

Η χημική σταθερότητα είναι η βασικότερη απαίτηση για τα διασυνδετικά υλικά. Το γεγονός ότι το διασυνδετικό είναι εκτεθειμένο σε οξειδωτική και αναγωγική ατμόσφαιρα ταυτόχρονα (άνοδος και κάθοδος αντίστοιχα) καθώς και η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας δημιουργεί απαιτήσεις τόσο σχετικά με την αποφυγή αντιδράσεων στερεάς κατάστασης με τα μέρη της συστοιχίας όσο και απαιτήσεις σχετικά με την αποφυγή αλλαγών κατάστασης (π.χ. αλλαγή όγκου) με την μερική πίεση των αντιδρώντων. Καθώς τα υλικά διασύνδεσης λειτουργούν σαν συλλέκτες ρεύματος πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, έτσι ώστε να μην παρουσιάζεται ωμική πτώση κατά την μεταφορά του ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα, ταυτόχρονα με αμελητέα ιοντική αγωγιμότητα που αποτρέπει την βραχυκύκλωση γειτονικών κελιών μίας συστοιχίας.

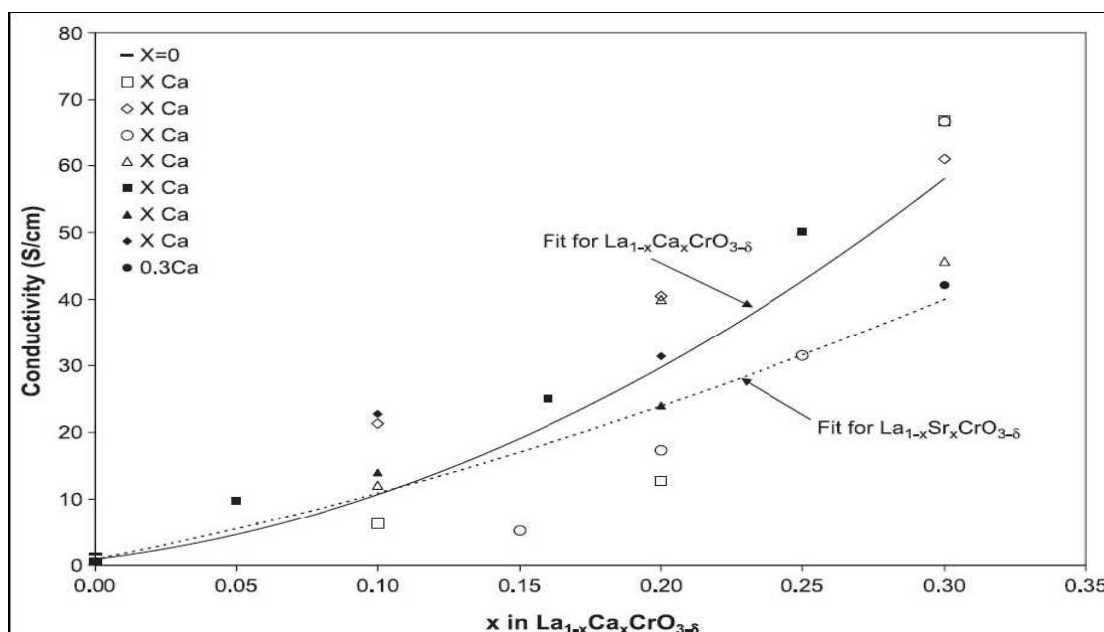
Πολύ σημαντική ιδιότητα ενός διασυνδετικού υλικού είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής, ο οποίος θα πρέπει να ταιριάζει με την θερμική διαστολή των υπόλοιπων μερών της συστοιχίας καθώς σε διαφορετική περίπτωση θα υπάρξει αστοχία. Επίσης, είναι απαραίτητο να έχει καλές μηχανικές ιδιότητες, ειδικά στην περίπτωση που η συστοιχία ακολουθεί την επίπεδη γεωμετρία και το διασυνδετικό υλικό είναι ο κύριος φορέας μηχανικών τάσεων. Τέλος, δεδομένου ότι το διασυνδετικό χρησιμοποιείται για διαχωρισμό των μεμονωμένων κελιών, προφανής είναι η απαίτηση για μηδενική διαπερατότητα στα αέρια των αντιδρώντων μειγμάτων,

Η ταυτόχρονη απαίτηση για χαμηλό κόστος και ευκολία στην παραγωγή, εκτός από τις ανωτέρω ιδιότητες, περιορίζει τις επιλογές για διασυνδετικά υλικά σε μία μικρή γκάμα κεραμικών και μεταλλικών υλικών. Τα κεραμικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι ημιαγώγιμα οξειδία της οικογένειας των χλωριτών ενώ τα χρησιμοποιούμενα μέταλλα είναι κυρίως χάλυβες με ειδική σύσταση για την αποφυγή οξειδωσης.

4.7.1 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΣΥΝΔΕΤΙΚΑ

Τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται σαν διασυνδετικά είναι οξειδία, οπότε είναι φύσει ανθεκτικά στις οξειδωτικές συνθήκες αλλά τείνουν να χάνουν οξυγόνο κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Το καθαρό LaCrO_3 είναι σταθερό μέχρι μερική πίεση οξυγόνου 10^{-21} atm ενώ με προσθήκη ιόντων πρόσμειξης η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να αυξηθεί πάνω από την επιθυμητή τιμή του 1 S/cm , Οι χρωμιούχοι περοβσκίτες είναι χρήσιμοι σαν διασυνδετικά υλικά για SOFC καθώς στις συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία 1000°C και μερική πίεση οξυγόνου 10^{-6} bar) διατηρούν τη δομή τους και δεν επιτρέπουν τη διάχυση του οξυγόνου, Η δομή του περοβσκίτη περιέχει δύο ιόντα με διαφορετικό μέγεθος, οπότε μεγάλα κατιόντα, όπως το ασβέστιο και το στρόντιο μπορούν να υποκαταστήσουν το

λανθάνιο, ενώ μικρά κατιόντα όπως το νικέλιο, ο χαλκός και το αλουμίνιο μπορούν να υποκαταστήσουν το χρώμιο. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα ιόντα πρόσμιξης λειτουργούν σαν δέκτες ηλεκτρονίων, αυξάνοντας την αγωγιμότητα μέσω της αύξησης των οπών.



Σχήμα 4.12: Ηλεκτρική αγωγιμότητα περοβοκίτη ντοπαρισμένου με ασβέστιο σε ατμόσφαιρα αέρα στους 700 °C.[55]

Ο συντελεστής διαστολής των κεραμικών συνδετικών μπορεί να ταιριάζει με αυτόν της ζirkονίας με την προσθήκη των κατάλληλων προσμείξεων, οπότε η ταύτιση των συντελεστών διαστολής δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, Η απώλεια οξυγόνου που μπορεί να επιφέρει η έκθεση σε αναγωγική ατμόσφαιρα όμως μπορεί να οδηγήσει σε διαστολή του πλέγματος και συνεπώς σε αστοχία του υλικού, πρόβλημα που πηγάζει από την αναγωγή του ιόντος χρωμίου. Ένα από τα κοινότερα ιόντα πρόσμιξης είναι το στρόντιο, το οποίο μετρήσεις ενθαλπίας δείχνουν ότι σταθεροποιεί τις υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις του ιόντος χρωμίου. Για να πληρωθούν όλα τα κενά οξυγόνου, το Cr^{4+} πρέπει να αποδώσει φορτίο στην θέση της αλκαλικής γαίας στη θέση του ιόντος λαθανίου. Αυτή η μεταβολή σθένους, από Cr^{4+} σε Cr^{3+} , οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ιοντικής ακτίνας, από 0,55 σε 0,615, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε διαστολή του πλέγματος κατά την αναγωγή, Για την αποφυγή της διαστολής του πλέγματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ιόντα υποκατάστασης του χρωμίου όπως νικέλιο, τιτάνιο και βανάδιο,

Τα κεραμικά διασυνδετικά μορφοποιούνται στο επιθυμητό σχήμα για χρήση σε SOFC με τεχνικές μορφοποίησης κεραμικών, όπως tape casting, και στη συνέχεια πυροσυσσωματώνονται σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να αποκτήσουν την απαιτούμενη πυκνότητα, Η δυσκολία της κατεργασίας των υλικών και το υψηλό κόστος είναι τα κύρια μειονεκτήματα των κεραμικών συνδετικών.[51-55]

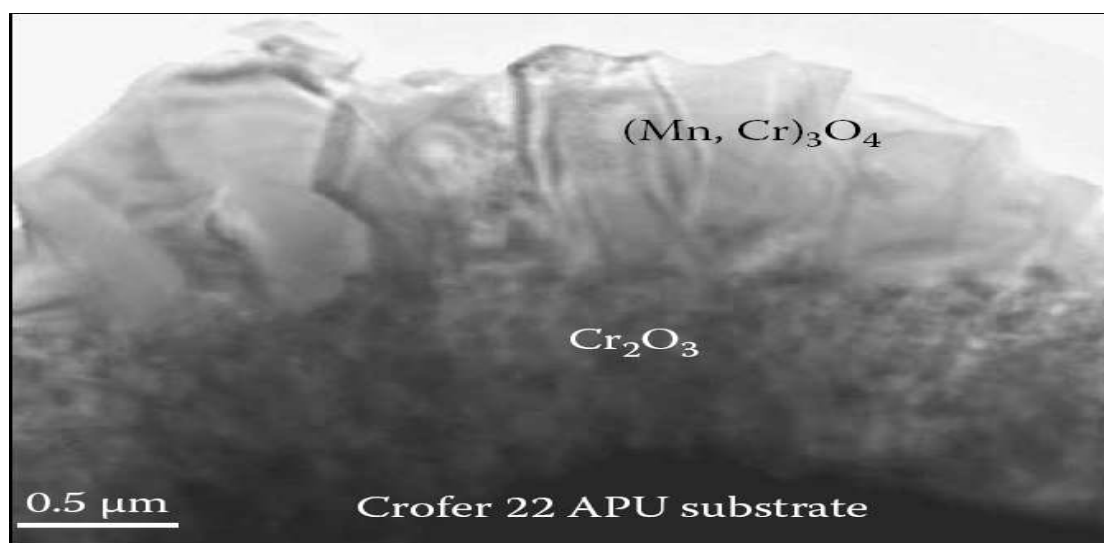
4.7.2 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΔΙΑΣΥΝΔΕΤΙΚΑ

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των SOFC έχουν επιτρέψει τη λειτουργία των συστοιχιών σε μεγάλο βάθος χρόνου σε θερμοκρασίες 650 - 850 °C οι οποίες επιτρέπουν τη χρήση μεταλλικών κραμάτων σαν διασυνδετικά, αντίθετα με τα πρώτα στάδια λειτουργίας

των SOFC στα οποία η θερμοκρασία λειτουργίας των 900-1000°C βαθμών θα κατέστρεφε τα μέταλλα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. πλεονεκτήματα των μεταλλικών διασυνδετικών είναι αρκετά έναντι των κεραμικών διασυνδετικών. Το χαμηλό κόστος και κυρίως η ευκολία μορφοποίησης και η ελευθερία δημιουργίας πολύπλοκων δομών είναι τα κυριότερα, ενώ τα μεταλλικά κράματα παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και σημαντικά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

Σε θεωρητική βάση τα μέταλλα που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές διασύνδεσης είναι ανοξειδωτα κράματα νικελίου, σιδήρου και χρωμίου καθώς και ευγενή μέταλλα. Τα ευγενή μέταλλα, εκτός ίσως από τον άργυρο σε μικρές προσμίξεις, θα πρέπει να αποκλειστούν λόγω κόστους, οπότε η έρευνα έχει επικεντρωθεί σε κράματα μετάλλων μετάπτωσης τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν κράματα Ni-Fe-Cr, ωστενιτικούς (austenitic stainless steel, ASS) και φερριτικούς χάλυβες (ferritic stainless steel, FSS), Τα κράματα αυτού του είδους περιέχουν συστατικά όπως χρώμιο και αλουμίνιο τα οποία οξειδώνονται εκλεκτικά στην επιφάνεια του κράματος, δημιουργώντας ένα λεπτό στρώμα οξειδίου το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση του μετάλλου, Στην περίπτωση χρήσης σε SOFC δεν προτιμάται η προσθήκη αλουμινίου γιατί το σχηματιζόμενο Al_2O_3 έχει πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, οπότε επιβάλλεται η χρήση χρωμίου στα κράματα. Τα κράματα με βάση το χρώμιο και οι FSS κρυσταλλώνονται στην χωροκεντρωμένη δομή (body centered, BCC) και έχουν συντελεστή θερμικής διαστολής (ΣΘΔ) στην περιοχή των $11,0 - 12,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ο οποίος ταιριάζει πολύ καλά με τον αντίστοιχο των κεραμικών μερών που είναι στην τάξη των $10,5 - 12,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Μία από τις πρώτες προσπάθειες για ανάπτυξη κραμάτων ειδικά για εφαρμογές SOFC ήταν το Dueralloy της εταιρίας Metalwerke Plansee με σύσταση 94% Cr, 5% Fe και 1% Y_2O_3 και χημικό τύπο $Cr_5FeY_2O_3$. Το συγκεκριμένο κράμα εκτός από ιδανικό ΣΘΔ ($11,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες σε υψηλή θερμοκρασία. Οι συνδετικές πλάκες κατασκευάζονται με μεταλλουργικές μεθόδους κονιαμάτων. Το μείγμα των κόνεων υφίσταται κατεργασία ball milling υψηλής ενέργειας και στη συνέχεια πυροσυσσωματώνεται σε υψηλή θερμοκρασία σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, Η διαμόρφωση γίνεται με κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (hot forming) και ηλεκτροχημική κατεργασία (electrochemical machining). Παρ' όλα αυτά οι προηγμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των συνδετικών από Dueralloy το καθιστούν σχεδόν το ίδιο ακριβό με τα κεραμικά συνδετικά.[67-69]



Σχήμα 4.13: Εικόνα TEM (Transmission Electron Microscope) της επιστρώσης σπινελίου $(Mn, Cr)_3O_4$ που δημιουργείται στην χρώμια, σε χάλυβα CroFer22 APU, μετά από ισόθερμη οξείδωση στους 800°C για 300 ώρες.[21]

Ένα από τα κράματα που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια ειδικά για χρήση σε SOFC είναι το CroFer 22 APU που αναπτύχθηκε από το ερευνητικό κέντρο Jilieh της Γερμανίας σε συνεργασία με την εταιρία ThyssenKrupp , Αυτό το κράμα περιέχει 0,5% Mn, το οποίο σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργεί ένα στρώμα σπινελίου (spinel) της δομής (Mn, Cr)₃O₄ πάνω από το υπόστρωμα χρώμιας που δημιουργείται στην επιφάνεια των ανοξειδωτων κραμάτων , όπως φαίνεται στην εικόνα.

Αυτός ο σπινέλιος παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα 2 φορές μεγαλύτερη από αυτή της χρώμιας οπότε ο σχηματισμός του οδηγεί σε υψηλότερη αγωγιμότητα στο υλικό. Ο CroFer 22 APU παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σχετικά με την αγωγιμότητα, συγκριτικά με τους υπόλοιπους χάλυβες, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι η ειδική αντίσταση (Area Specific Resistance, ASE) του αναπτυσσόμενου σπινελίου αυξάνει με το χρόνο. Αυτό το ζήτημα καθώς και ζητήματα σχετικά με την πτητικότητα του χρωμίου ή με την χημική συμβατότητα με τα υαλώδη συνδετικά πρέπει να επιλυθούν έτσι ώστε να μπορούν τα συνεκτικά αυτά να χρησιμοποιηθούν σε συστοιχίες με στόχο τη λειτουργία σε βάθος χιλιάδων ωρών.

Ο δηλητηριασμός των μερών του κελιού, και κυρίως της καθόδου, από πτητικά είδη που περιέχουν χρώμιο είναι ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα των φερριτικών μεταλλικών συνδετικών. Κατά τη λειτουργία του κελιού σε υψηλή θερμοκρασία έχει παρατηρηθεί η αντίδραση του προστατευτικού στρώματος χρώμιας με το οξυγόνο, ή στην περίπτωση της εφυδατωμένης τροφοδοσίας με το οξυγόνο και το νερό, της αέριας φάσης.

Τα πτητικά είδη χρωμίου έχει παρατηρηθεί ότι μεταφέρονται στην μεριά της καθόδου και επικάθονται στο ηλεκτρόδιο ή την διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, αντιδρώντας με τα υλικά της καθόδου και προκαλώντας σημαντική υποβάθμιση στην απόδοση της συστοιχίας. Η διεργασία που οδηγεί στην υποβάθμιση πιστεύεται ότι είναι η ηλεκτροχημική αναγωγή των ατμών χρωμίου στο όριο τριών φάσεων της καθόδου, διεργασία που καταστρέφει τα ενεργά κέντρα της αναγωγής οξυγόνου , Αυτή η διεργασία λαμβάνει χώρα κυρίως σε χάλυβες παλαιότερης τεχνολογίας (Iconel ή Dueralloy), Ο σπινέλιος που δημιουργείται στην περίπτωση του CroFer 22 APU μειώνει την ένταση του φαινομένου, χωρίς όμως να την εξαλείφει ολοκληρωτικά.

Τα μεταλλικά διασυνδετικά δεν επηρεάζονται μόνο από την παρουσία οξυγόνου, αλλά διαβρώνονται και από την έκθεση στην αναγωγική ατμόσφαιρα της ανόδου, Η παρουσία νερού στην αέρια φάση, από την εφυδατωμένη ροή ή την εσωτερική αναμόρφωση, η παρουσία άνθρακα στην περίπτωση χρήσης υδρογονάνθρακα σαν καύσιμο καθώς και η παρουσία ιχνών στοιχείων, όπως θείο, οδηγούν σε διάφορες μορφές διάβρωσης των κραμάτων.[70,71]

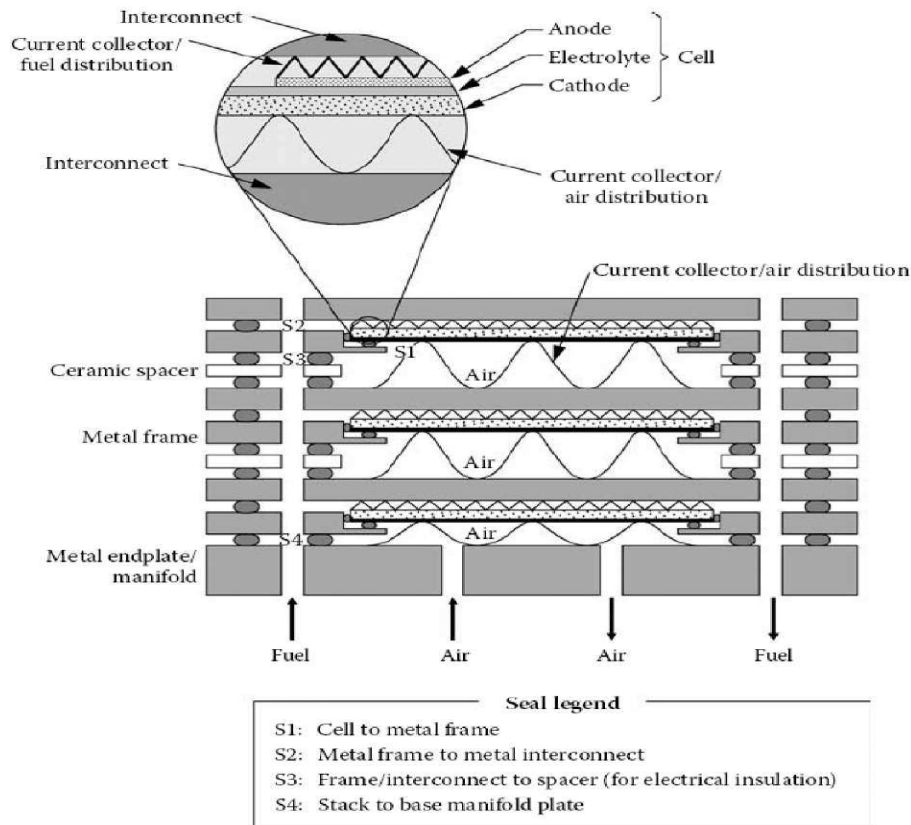
4.8 ΥΛΙΚΑ ΕΠΙΣΦΡΑΓΙΣΗΣ

Για την λειτουργία των συστοιχιών κυψελών καυσίμου SOFC είναι απαραίτητο να διαχωριστούν αεροστεγώς τα τμήματα της ανόδου και καθόδου, έτσι ώστε να αναπτυχθεί η μέγιστη διαφορά δυναμικού, όπως αυτή ορίζεται από την εξίσωση Nernst, Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται υλικά επισφράγισης (sealants), τα οποία εκτός από την αεροστεγή μόνωση, προσφέρουν και μηχανική σταθερότητα στη συστοιχία, Η πιο κοινή προσέγγιση όσον αφορά τα υλικά επισφράγισης είναι η χρήση κεραμικών ή μεικτών κεραμικών-υάλων αν και νεότερες εξελίξεις έχουν οδηγήσει στον σχεδιασμό μεταλλικών, σύνθετων μεταλλικών-κεραμικών ή σύνθετων κεραμικών-κεραμικών υλικών επισφράγισης.

Τα επισφραγιστικά χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες : τα άκαμπτα (rigid) και τα συμπιέσιμα (compressive). Τα συμπιέσιμα επισφραγιστικά είναι απλούστερα στη χρήση, καθώς για τη χρήση τους απαιτείται επιβολή εξωτερικού μηχανικού φορτίου, και δεν απαιτείται ειδικός σχεδιασμός του υλικού έτσι ώστε να ταιριάζει ο συντελεστής θερμικής

διαστολής του με τον συντελεστή θερμικής διαστολής της υπόλοιπης συστοιχίας, Η ανάγκη για επιβολή εξωτερικού μηχανικού φορτίου που συμπιέζει την συστοιχία προσθέτει στο κόστος και την πολυπλοκότητα του συστήματος. Τα άκαμπτα επισφραγιστικά είναι έτσι σχεδιασμένα ώστε να προσφέρουν μηχανική σταθερότητα στη συστοιχία αλλά έχουν υψηλές απαιτήσεις όσον αφορά το σχεδιασμό τους σχετικά με ζητήματα θερμικής διαστολής, ανάπτυξης και διάδοσης ρωγμών και πρόσφυσης με τα υπόλοιπα υλικά. Στο σχήμα 6.6 φαίνονται οι θέσεις, σε ένα κελί συστοιχίας επίπεδης γεωμετρίας, στις οποίες απαιτείται προσθήκη επισφραγιστικού.

Τα επισφραγιστικά υλικά πρέπει να είναι σταθερά στις οξειδωτικές και αναγωγικές



Σχήμα 4.14: Σχηματική αναπαράσταση των επισφραγίσεων που απαιτούνται σε συστοιχία επίπεδης γεωμετρίας, με μεταλλικά διασυνδεδετικά και μεταλλικές διόδους αέρας τροφοδοσίας.[21]

συνθήκες που επικρατούν στα αντίστοιχα διαμερίσματα των κυψελών, να είναι χημικά αδρανή αναφορικά με τα υπόλοιπα τμήματα της συστοιχίας και να μην αναπτύσσουν μηχανικές τάσεις σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ δεδομένη είναι η ανάγκη για την επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης αεροστεγούς μόνωσης. Μια επιπρόσθετη πρόκληση είναι ο σχεδιασμός επισφραγιστικών ανθεκτικών σε κύκλους θέρμανσης-ψύξης και επισφραγιστικών που δεν αναπτύσσουν μηχανικές τάσεις με ταχείς ρυθμούς θέρμανσης, μία απαίτηση που θα επιτρέψει ταχύτερη εκκίνηση στις συστοιχίες SOFC.

Ο πιο διαδεδομένος τύπος επισφραγιστικών είναι τα σύνθετα κεραμικών-υάλων, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των άκαμπτων επισφραγιστικών, Η λειτουργία τους βασίζεται στην ελεγχόμενη κρυστάλλωση ενός υάλου, η οποία αυξάνει τη μηχανική αντοχή και επιτρέπει τον έλεγχο των ιδιοτήτων μέσω του ελέγχου των κρυσταλλικών φάσεων στο σύνθετο υλικό. Παραδείγματα τέτοιων συνθέτων είναι τα συστήματα $BaO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ ή $B\alpha - MgO - SiO_2$. Τα συστήματα αυτά πρέπει να έχουν συντελεστή

θερμικής διαστολής κοντά σε αυτόν των υπόλοιπων μερών της συστοιχίας, και κυρίως του στερεού ηλεκτρολύτη, και έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, κοντά στη θερμοκρασία λειτουργίας της συστοιχίας, Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι σημαντική ιδιότητα στην χρήση των σύνθετων κεραμικών- υάλων, καθώς από αυτήν εξαρτάται η ροή της υάλου, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η πλήρωση των κενών στα σημεία επισφράγισης, ενώ πρέπει ταυτόχρονα να διατηρείται η μηχανική ακεραιότητα του συνθέτου.

Κατά τη χρήση ενός συνθέτου κεραμικού-υάλου πρέπει υπάρχει καλή διαβροχή των επιφανειών από την υάλου, πριν την κρυστάλλωση, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλή πρόσφυση ανάμεσα στα υλικά, και να πυροσυσσωματώνεται έτσι ώστε να αποκτά την μέγιστη πυκνότητα, Έτσι, ο ρυθμός κρυστάλλωσης, είναι διαφορετικός για κάθε σύστημα και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ροής του κάθε συστήματος. Αν η κρυστάλλωση λάβει χώρα πριν την πλήρη διαβροχή ή πυροσυσσωμάτωση η τελική επισφράγιση μπορεί να φέρει πόρους ή να μην παρουσιάζει καλή πρόσφυση. Αντίθετα, ανεπαρκής κρυστάλλωση οδηγεί σε κακές μηχανικές ιδιότητες, Η χημική συμβατότητα των συνθέτων κεραμικού-υάλου με τον ηλεκτρολύτη ζirkονίας είναι ικανοποιητική, δεν συμβαίνει όμως το ίδιο και με τα υλικά διασύνδεσης. Το χρώμιο που περιέχεται στα κεραμικά και μεταλλικά διασυνδετικά οδηγεί σε αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, μειώνοντας την πρόσφυση των υλικών και την αεροστεγή στεγανότητα της κόλλησης.

Μία άλλη κατηγορία άκαμπτων επισφραγιστικών είναι οι μεταλλικές συγκολλήσεις (brazes), Η χρήση μετάλλων είναι πλεονεκτική λόγω της δυνατότητας τους να αντέχουν μεγαλύτερες πλαστικές παραμορφώσεις από τα κεραμικά, γεγονός που επιτρέπει την απορρόφηση μεγαλύτερων θερμικών και μηχανικών τάσεων. Για μεταλλικές συγκολλήσεις απαιτείται η χρήση μετάλλων τα οποία είναι αδρανή σε ατμόσφαιρα αέρα, όπως χρυσός και άργυρος, Το κύριο εμπόδιο για την χρήση μεταλλικών συγκολλήσεων είναι η πλήρης διαβροχή του κεραμικού από το μέταλλο, το οποίο υπερβαίνεται με την προσθήκη ενός αντιδραστικού μετάλλου, όπως τιτάνιο, το οποίο ανάγει το οξείδιο και προωθεί την διαβροχή.

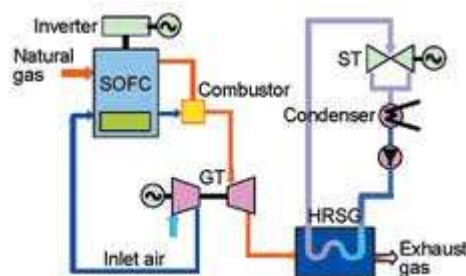
Για την επισφράγιση με συμπίεση χρησιμοποιούνται όλκιμα μέταλλα, τα οποία είναι δυνατόν να παραμορφωθούν κάτω από μηχανική τάση. Και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να αποφεύγεται η δημιουργία οξειδίου στην επιφάνεια του μετάλλου οπότε οι μεταλλικές φλάντζες (gasket) πρέπει να είναι κατασκευασμένες από άργυρο ή χρυσό, Εναλλακτικά είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν επισφραγιστικά από κράματα ειδικής σύνθεσης (superalloys) σε παραμορφώσιμα σχήματα, τα οποία παραμορφώνονται με την επιβολή εξωτερικού μηχανικού φορτίου δημιουργώντας την επιθυμητή μόνωση.

Επισφράγιση με συμπίεση μπορεί να επιτευχθεί και με υλικά που έχουν σαν βάση την μίκα Η επισφράγιση σε αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση μίκας σε μορφή κόνεως ή κρυστάλλων μικρού μεγέθους και εφαρμογή μηχανικού φορτίου, Η συνηθέστερη πηγή διαρροών σε αυτές τις επισφραγίσεις είναι η διεπιφάνεια μίκας-μετάλλου ή μίκας-κεραμικού. Για την αποφυγή των διαρροών χρησιμοποιείται ένα επιπρόσθετο στρώμα, συνήθως αργύρου ή υάλου, δημιουργώντας την λεγόμενη υβριδική επισφράγιση. Οι τύποι μίκας που χρησιμοποιούνται για την επισφράγιση σε συστοιχίες SOFC είναι ο μοσκοβίτης $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F_1OH)_2$ και ο φλογοπίτης $KMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. [73-76]

4.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ένα από τα χαρακτηριστικά των συστημάτων κυψελών καυσίμων είναι ότι η αποδοτικότητά τους μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από το μέγεθος τους. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να αναπτυχθούν μικρές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, με σχετικά υψηλές αποδόσεις, αποφεύγοντας κατά συνέπεια τις υψηλές δαπάνες που συνδέονται με την

ανάπτυξη μεγάλων εγκαταστάσεων. Κατά συνέπεια, η αρχική στάσιμη ανάπτυξη εγκαταστάσεων έχει στραφεί σε εγκαταστάσεις ικανότητας κάποιων εκατοντάδων kW έως λίγων MW. Οι μικρότερες εγκαταστάσεις (κάποιες εκατοντάδες kW έως 1 ή 2 MW) μπορούν να εγκατασταθούν κοντά στην κατανάλωση προς διευκόλυνση του χρήστη και είναι κατάλληλες για τη λειτουργία της συμπαραγωγής, δηλαδή να παράγουν ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Οι μεγαλύτερες, διασκορπισμένες εγκαταστάσεις (1 έως 10 MW) είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν για διασκορπισμένη παραγωγή ηλεκτρικής μόνο ενέργειας. Οι εγκαταστάσεις τροφοδοτούνται κυρίως με φυσικό αέριο. Μόλις γίνει η εμπορευματοποίηση αυτών των εγκαταστάσεων και οι μειωθεί το κόστος, οι κυψέλες καυσίμων θα εξεταστούν για εφαρμογή στις μεγάλες εγκαταστάσεις φορτίου βάσης, λόγω της υψηλής αποδοτικότητάς τους. Οι εγκαταστάσεις φορτίου βάσης θα μπορούσαν να τροφοδοτηθούν με καύσιμα από φυσικό αέριο ή άνθρακα. Τα προϊόντα καυσίμων από μια συσκευή παραγωγής τεχνητών αερίων καυσίμων από άνθρακα, μετά από καθαρισμό, είναι συμβατά για χρήση με τις κυψέλες καυσίμων. Το παρακάτω σχήμα δείχνει ένα συνδυασμό SOFC με gas turbine.



Σχήμα 4.15: Συνδυασμός SOFC με αέριο-τουρμπίνα

Η λειτουργία των πλήρως, ανεξάρτητων, στάσιμων εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων έχει καταδειχθεί χρησιμοποιώντας τις τεχνολογίες των PEFC, PAFC, MCFC και SOFC. Η πρόσφατη εμπειρία αμερικανών κατασκευαστών πάνω σ' αυτές τις τεχνολογίες κυψελών καυσίμων έχει παράγει σημαντική πληροφόρηση για τα χαρακτηριστικά μεγέθη της λειτουργίας τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται δύο εφαρμογές SOFC που λειτουργούν σε περιοχές χρηστών. Και οι δύο μονάδες παρήχθησαν από την εταιρία Siemens Westinghouse Power Corporation, με έδρα στο Ορλάντο, Φλώριδα. Η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της εταιρίας Westinghouse, που περιέλαβε το πρόγραμμα Westinghouse SOFC, αγοράστηκε πρόσφατα από τη Siemens AG. Η ικανότητα των δύο εγκαταστάσεων είναι αντίστοιχα 25 και 100 kW. Η μονάδα των 25 kW είναι υπό δοκιμή στο πανεπιστήμιο του εθνικού ερευνητικού κέντρου κυψελών καυσίμων (National Fuel Cell Research Center) της Καλιφόρνια (Irvine, California). Η μονάδα λειτουργεί χαρακτηριστικά με συνεχές ρεύμα 173 A και ισχύ 21,7 kW. Η μονάδα έχει συμπληρώσει πάνω από 9500 ώρες λειτουργίας (περιλαμβανομένων 5580 ωρών της προηγηθείσας δοκιμής στο South California Highgrove Edison's Station). Μια ενδιαφέρουσα πτυχή των δύο διαδοχικών εγκαταστάσεων στις διαφορετικές περιοχές είναι ότι η μονάδα έμεινε ανενεργή και χωρίς κάποια παρακολούθηση για δύο έτη.

Η μονάδα ονομαστική ισχύος 100 kW και συχνότητας λειτουργίας 50 Hz, λειτουργεί προς το παρόν στην περιοχή NUON District Heating στο Westvoort, στις Κάτω Χώρες. Η μονάδα υποστηρίζεται από την EDB/ELSAM, μια κοινοπραξία ολλανδικών και δανικών επιχειρήσεων διανομής ενέργειας. Η εγκατάσταση ολοκληρώθηκε μέχρι τις 6 Φεβρουαρίου 1998. Από τότε, αυτό το σύστημα έχει λειτουργήσει χωρίς εποπτεία, παραδίδοντας 105 kW ισχύ εναλλασσομένου ρεύματος στο δίκτυο για πάνω από 4000 ώρες. Μόνο η ηλεκτρική αποδοτικότητα είναι 45% ενώ η εγκατάσταση παρέχει επιπλέον θερμική ισχύ 85 kW σε

μορφή καυτού νερού σε θερμοκρασία 110°C στο τοπικό σύστημα θέρμανσης της περιοχής. Το σχέδιο εμπορευματοποίησης της Siemens Westinghouse SOFC στρέφεται σε μια αρχική προσφορά υβριδικών εγκαταστάσεων κυψελών καυσίμων και στροβίλων αερίου. Το όλο σύστημα των κυψελών καυσίμων αντικαθιστά την αίθουσα καύσης της μηχανής στροβίλου αερίων.[77]

Τόκιο Οκτώβριος 2009 - Mitsubishi Heavy Industries, Ltd (MHI), έχει πετύχει 3000 ώρες λειτουργίας - χωρίς προηγούμενο στην Ιαπωνία – ενός συστήματος συμπαραγωγής 200 (kW) παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που ενσωματώνουν κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC) και μια πολύ μικρή τουρμπίνα αερίου (MGT).

MHI άρχισαν να αναπτύσσουν την SOFC-MGT συνδυασμένου κύκλου σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το 2004 στο Ναγκασάκι Ναυπηγείο MHI στο πλαίσιο αποστολής από το Νέο Οργανισμό Ανάπτυξης Ενεργειακής και Βιομηχανικής Τεχνολογίας (Nedo). Το 2007, το σύστημα χαρακτηρίζεται μέγιστη δυναμικότητα ηλεκτροπαραγωγής 229 kW, χωρίς προηγούμενο σε ένα σύστημα αυτού του είδους εκείνη την εποχή 52,1% αποδοτικότητας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η εταιρία έχει επιτύχει σήμερα 3.000 ώρες λειτουργίας.

Το αέριο και ο αέρας από τη μονάδα SOFC χρησιμοποιούνται για την κίνηση μιας MGT για την παραγωγή ηλεκτρισμού. Αυτό το σύστημα δύο σταδίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι σε θέση να επιτύχει σημαντικά υψηλότερη απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα και θα συμβάλει έτσι στην υλοποίηση ενός συστήματος ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής απόδοσης .



Σχήμα 4.16: 200 kw sofc σύστημα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.[78]

MHI παρουσίασε το πρώτο είδος MOLB SOFC σύστημα συμπαραγωγής στην Ιαπωνία κατά την Παγκόσμια Έκθεση που πραγματοποιήθηκε στο Aichi, το 2005, για πρώτη φορά με μια επίπεδη SOFC επιτυγχάνει την μέγιστη απόδοση των 30 KW. Επί του παρόντος, ο στόχος είναι να βελτιωθεί περαιτέρω η απόδοση κυψελών καυσίμου, και η έρευνα προχωρά.



Σχήμα 4.17: Mitsubishi Heavy Industries εξωτερικό σύστημα SOFC συμπαραγωγή στο Aichi Παγκόσμια Έκθεση[78]

Με βάση αυτή την επιτυχία, MHI θα επιδιώξει περαιτέρω ενίσχυση της αξιοπιστίας και μείωση του μεγέθους του συστήματος. Η εταιρεία εργάζεται επίσης προς την κατεύθυνση μιας επιχείρησης βιομηχανικής χρήσης με υβριδικό σύστημα που συνδυάζει SOFCs και MGT στην από κοινού ανάπτυξη με την Toyota Motor Corporation. [78]

4.10 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Πως θα σας φαινόταν η ιδέα να είχατε μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, πολύ μικρών διαστάσεων, φιλική προς το περιβάλλον και τελείως αθόρυβη στο υπόγειο του σπιτιού σας ή στην αυλή σας και σε κόστος περίπου 3000 \$. Όσο και αν αυτό το σενάριο φαίνεται να προέρχεται από ταινία επιστημονικής φαντασίας μια αμερικάνικη εταιρία παρουσίασε το Bloombox το οποίο όπως αναφέρουν υπόσχεται όλα τα παραπάνω σε περίπου 10 χρόνια.



Σχήμα 4.18: Στοιβά πλακιδίων σε Bloombox.[79]

Το Bloombox είναι μία εφαρμογή των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου και προέρχεται από μετάλλαξη ενός project της NASA για παραγωγή οξυγόνου στον Άρη. Ο Lesley Stahl ο οποίος είναι και ο κατασκευαστής του Bloombox (καθώς επίσης και ο σχεδιαστής του αρχικού project) σχεδίασε μία μονάδα κυψελών καυσίμου η οποία τροφοδοτούμενη από καύσιμο παράγει ηλεκτρισμό σε κόστος πολύ μικρότερο από αυτό της kwh στην Αμερική.

Η κυψέλη καυσίμου είναι κατασκευασμένη από ένα στρώμα άμμου (όπως αυτή της παραλίας) το οποίο έχει ψηθεί και έχει μετατραπεί σε ένα κεραμικό υλικό. Το υλικό βάφεται ανά πλευρά με δύο ειδικά μελάνια (ένα ανά πλευρά). Αυτές οι πλάκες συγκολλούνται σε στιβάδες με τη χρήση ενός φτηνού μεταλλικού κράματος δημιουργώντας έτσι μία κυψέλη καυσίμου.

Ο πυρήνας του Bloom box αποτελείται από πολλές τέτοιες στιβάδες. Οι κυψέλες αυτές χρειάζονται καύσιμο για να λειτουργήσουν το οποίο μπορεί να είναι φυσικό αέριο ή βιοκαύσιμο το οποίο αντιδράει με τον αέρα μέσα στην κυψέλη δημιουργώντας ηλεκτρισμό. Το Bloombox έχει ήδη εγκατασταθεί δοκιμαστικά σε μεγάλες εταιρίες στην Αμερική όπως η AMAZON η GOOGLE η EBAY. Το κόστος αυτών των μονάδων αυτή τη στιγμή είναι 700.000 \$ ανά κουτί και όπως αναφέρεται από την εφαρμογή του στα γραφεία της eBay μέσα σε 9 μήνες λειτουργίας έκανε απόσβεση το 1/7 του κόστους του. Η εταιρία έχει ως στόχο μέσα στα επόμενα χρόνια να μπορεί να κατασκευάσει μικρότερες «οικιακές μονάδες» σε κόστος περίπου 3.000 η οποίες θα μπορούν να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες μίας οικίας.



Σχήμα 4.19: Εμπορικό μέγεθος Bloom box. Οι αντίστοιχες μονάδες σπιτιών θα είναι το ένα τέταρτο αυτού του μεγέθους.[79]

Γενικά έχουν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες παραγωγής ηλεκτρισμού από μονάδες κυψελών καυσίμου, πολλές από τις οποίες έχουν αποτύχει για ποικίλους τεχνολογικούς λόγους αλλά και λόγους κόστους. Συνεπώς το μόνο που μπορούμε να κάνουμε είναι να παρακολουθούμε κατά το πέρασμα του χρόνου όλες τις προσπάθειες και να ελπίζουμε μια μέρα να μπορούμε να παράγουμε στο σπίτι μας την απαραίτητη ενέργεια με τρόπο φιλικό προς το περιβάλλον. Και φυσικά με κόστος που να το αντέχει και η τσέπη μας.[79]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Apker, Surface Phenemona Useful in Vacuum Technique, Industrial & Engineering Chemistry 40 (5) (1948) 846-847.
- [2] G. Ehrlich, Modern methods in surface kinetics. Flash desorption, field emission microscopy, and ultrahigh vacuum techniques, Advances in Catalysis 14 (1963) 255-427.
- [3] G. Ehrlich, Kinetic and Experimental Basis of Flash Desorption, Journal of Applied Physics 32 (1961) 4-15.
- [4] P. Redhead, Thermal desorption of gases, Vacuum 12 (4) (1962) 203-211.
- [5] Y. Amenomiya, R. Cvetanovic, Application of ash-desorption method to catalyst studies: I. Ethylene-alumina system¹, The Journal of Physical Chemistry 67 (1) (1963) 144-147.
- [6] Φούντη Μ., Παρουσίαση Σύγχρονα Θερμοχημικά συστήματα – Συστήματα Κυψελών Καυσίμου, ΕΜΠ 2004.
- [7] L. Schlapbach, A. Zuttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications, Nature 414 (6861) (2001) 353-358.
- [8] Ζούλιας Ε.:Υδρογόνο ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος.
- [9] Φούντη Μ. (2005), Θεωρία καύσης και συστήματα καύσης, Σημειώσεις ΕΜΠ, Αθήνα.
- [10] US Fuel Cell Council: <http://www.usfcc.com>
- [11] Mehrdad Ehsani, Yimintao, Sebastien E.Gay, Ali Fimadi: “Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles Fundamental Theory and Design”, CRC PRESS, 2005.
- [12] Frano Barbir: “PEM Fuel Cells: Theory and Practice”, Elsevier Academic Press, 2005.
- [13] EPA Urban Dynamometer Driving Schedule (UDDS): <http://www.epa.gov/nvfe/methods/uddsdds.gif>
- [14] H. Ghezal-Ayagh, J. Walzak, D. Patel, J. Daly, H. Maru, R. Sanderson, W. Livingood, State of direct fuel cell/turbine systems development, Journal of Power Sources 152 (2005) 219-225.
- [15] H. Eickert, Solid State Ionic Conductors 1978 37-46.
- [16] C. Tubandt, H. Eeinholt, Z. Elektrochem 1923, 313) και Stroek(L. Strock, Crystal Structure of High Temperature Silver Iodide 1934, 441.
- [17] G. Farnington, J Briant, Fast ionic transport in solids Science 1979, 204.
- [18] T. Etsell, S. Flengas, Electrical properties of solid oxide electrolytes, 1970, 339-376.
- [19] M. Benammar, Measurement Science and Technology 1994, 757-768.
- [20] J. Soler, N. Garcia, How much quantitative information may be expected from programmed desorption experiments?, Surface Science 124 (2-3) (1983) 563-570.
- [21] J. Fergus, X. Li, R. Hui, J Zhang, Solid Oxide Fuel Cells, 2008.
- [22] D. Fargues, J Ehrhardt, Surface Science, 1989, 401-422.
- [23] S. Badwal, Zirconia-based solid electrolytes, 1992, 23-32.
- [24] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnoller, Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system Part 2, 2005 235-268.
- [25] Steele, et T. Takahashi, High Conductivity Solid Ionic Conductors, 1989.
- [26] B. Steele, Solid State Ionics, 2000, 95-110.
- [27] S. Teichner, New Aspect of spillover effect in Catalysis, 1993, 20- 27.
- [28] (B. Delmon, H. Matralis, The Remote Control Mechanism. General Phenomena, Possible Consequences Concerning Unsteady State Processes, in: Unsteady state processes in catalysis: proceedings of the international Conference, 5-8 June, 1990, Novosibirsk, USSR, Vsp, 1990, p. 25.

- [29] K. Fujimotu, S. Toyoshi, Proceedings of the 7th International Congression Catalysis, 1981, 235.
- [30] Malern Mastersizer S 2.15.
- [31] Singhal et al, 2004, Holtappels et al, 2003 και Kee et al, 2005.
- [32] W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, 6, (1899) 41.
- [33]. E. Baur and H. Preis, *Z. Elektrochem.*,43 (1937) 727.
- [34]. W. Schottky, *Wiss. VerOff. Siemens Werken*, 14 (1935)1.
- [35]. N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology Of Ceramic Fuel Cell*, Elsevier ISBN: 444 89568.
- [36]. J.L. Bates, *in Proceedings of the 16th Energy Technology Conference*, February 28 March 2, 1989, Washington, DC, Government Institutes, Rockville, MD, 1989, p. 205.
- [37] S. P. S. Badwal, K. Foger, *Ceramics Inter.*, 22, 257 – 265 (1996).
- [38] Hammou, J. Guindet, *CRC Handbook of Electrochem*, CRC Press Inc, 1997, Ch , p407 .
- [39] EG&G Services, Parsons Inc, Science Applications Int Co, *Fuel Cell Handbook* 5th ed, U.S.dep of Energy, Office of Fossil Energy, Nat. Energy Tech. Lab.
- [40] O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: Fundamental aspects and prospects*, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2423–2435.
- [41] 4. S.P.S. Badwal, K. Foger, *Solid oxide electrolyte fuel cell review*, *Ceramics Int.* 22 (1996) 257–265.
- [42] J.P.P. Huijsmans, *Ceramics in solid oxide fuel cells*, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 317–323.
- [43] S.H. Chan, K.A. Khor, Z.T. Xia, *A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness*, *J. Power Sour.* 93 (2001) 130–140.
- [44] A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J. Kim, *The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics* 131 (2000) 189–198.
- [45] (Dokiya 2002, Larminie et al,2003 και Singhal, 1997).
- [46]L. Blum, W. Meulenber, H. Nabelek, R. Steinberger-Wilckens, *Worldwide SOFC technology overview and benchmark*, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (6) (2005) 482{492
- [47] J. Michaels, C. Vayenas, L. Hegedus, *A Novel Cross-Flow Design for Solid-State Electrochemical Reactors*, *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986) 522.
- [48] C. Vayenas, P. Debenedetti, I. Yentekakis, L. Hegedus, *Cross-ow, solid-state electrochemical reactors: a steady state analysis*, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 24 (3) (1985) 316{324.
- [49] R. Steinberger-Wilckens, L. de Haart, I. Vinke, L. Blum, A. Cramer, J. Rimmel, G. Bla_, F. Tietz, W. Quadackers, *Recent results of stack development at Forschungszentrum Jülich*, *power* 6 (2005) 7.
- [50] M. Schmidt, *The Hexis Project Decentralised electricity generation with waste heat utilisation in the household*, *Fuel Cells Bulletin* 1 (1) (1998) 9-11.
- [51] E. Ivers-Tiffee, W. Wersing, M. Schiebl, and H. Greiner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 94 (1990)978.
- [52] M. Mori, T. Yamomoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1374-1381.
- [53] M Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi, A. Kajimura, M. Ippommatsu, *Solid State Ionics* 26 (1993) 125-130.
- [54] J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 55-63.
- [54] K. Kamata, T.Nakajima, T. Hayashi, T. Nakamura, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 49-54.
- [55] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya , T. Sasamoto, *Solid State Ionics* 49 (1991) 111-118.

- [56] J.H. Kuo, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, J. Solid State Chem. 83 (1989) 52-60.
- [57] M. Kertezs, I. Riess, D.S. Tannhauser, R. Langpape, F.J. Rohr, J. Solid State Chem. 42 (1982) 125-129.
- [58] T. Hashimoto, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, J. Mater. Sci. 23 (1988) 1102-1105.
- [59] A. Hammouche, E.L. Schouler, M. Henault, Solid State Ionics 28-30 (1988) 1205-1207.
- [60] "Thermal Expansion and Long-Term Electrical Conductivity of Ni/YxZr1-x-yTiy Cermets as Anode Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells", X. Mantzouris, F. Tietz, P. Nikolopoulos
- [61] X. Zhou, F. Deng, M. Zhu, G. Meng, X. Liu, High performance composite interconnect La_{0.7}Ca_{0.3}CrO₃/20mol% ReO_{1.5} doped CeO₂ (Re= Sm, Gd, Y) for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 164 (1) (2007) 293-299.
- [62] W. Weber, C. Gri_n, J. Bates, Effects of cation substitution on electrical and thermal transport properties of Y CrO₃ and LaCrO₃, Journal of the American Ceramic Society 70 (4) (1987) 265-270.
- [63] Z. Zhong, Stoichiometric lanthanum chromite based ceramic interconnects with low sintering temperature, Solid state ionics 177 (7-8) (2006) 757-764.
- [64] S. Simner, J. Hardy, J. Stevenson, Sintering and properties of mixed lanthanide chromites, Journal of the Electrochemical Society 148 (2001) A351.
- [65] X. Zhou, J. Ma, F. Deng, G. Meng, X. Liu, A high performance interconnecting ceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), Solid state ionics 177 (39-40) (2007) 3461-3466.
- [66] J. Fergus, Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects, Solid State Ionics 171 (1-2) (2004) 1-15.
- [67] Z. Yang, K. Weil, D. Paxton, J. Stevenson, Selection and evaluation of heatresistant alloys for SOFC interconnect applications, Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) A1188.
- [68] J. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, Materials Science & Engineering A 397 (1-2) (2005) 271-283.
- [69] C. Sims, W. Hagel, Superalloys II, Wiley-Interscience, 1987.
- [70] W. Quadackers, H. Greiner, W. Klock, Metals and alloys for high temperature SOFC application, in: Proc. First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, U. Bossel, ed, 1994, p. 525.
- [71] W. Quadackers, V. Shemet, L. Singheiser, Material used at high temperatures, US Patent 2003059335 (2003).
- [72] W. Quadackers, T. Malkow, J. Piron-Abellan, U. Flesch, V. Shemet, L. Singheiser, Suitability of Ferritic Steels for Application as Construction Materials for SOFC Interconnects, in: Proc. 4th Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum, Vol. 2, 2000, pp. 827-836.
- [73] J. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 147 (1-2) (2005) 46-57.
- [74] K. Nielsen, M. Solvang, F. Poulsen, P. Larsen, Evaluation of sodium aluminosilicate glass composite seal with magnesia, in: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol. 25, 2004, pp. 309-314.
- [75] S. Ohara, K. Mukai, T. Fukui, Y. Sakaki, M. Hattori, Y. Esaki, New sealant material for solid oxide fuel cells using glass ceramic, Journal of the Ceramic Society of Japan 109 (3) (2001) 186-190.
- [76] P. Weil, Oxidation behavior of a commercial gold-based braze alloy for ceramic-to-metal joining, in: Ceramic Engineering & Science Proceedings, Vol. 23, 2002, pp. 809-816.
- [77] R. George, Status of tubular SOFC field unit demonstrations, Journal of Power Sources 86 (1-2) (2000) 134-139.

[78] <http://www.mhi.co.jp/en>

[79] <http://www.bloomenergy.com/>