**ΑΣΚΗΣΗ 1 Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος σε κυψέλη planar-SOFC**

Κυψέλη καυσίμου τύπου p-SOFC με επιφάνεια ηλεκτροδίων 100 cm2, λειτουργεί σε θερμοκρασία 800 oC. Οι τροφοδοσίες της ανόδου και της καθόδου αποτελούνται από 0,5 lt(STP)/min καθαρό υδρογόνο και 4 lt (STP)/min ατμοσφαιρικού αέρα, αντίστοιχα. Να υπολογιστούν:

α. το δυναμικό ισορροπίας της κυψέλης στις συνθήκες λειτουργίας

β. η ωμική υπέρταση αν το πάχος του ηλεκτρολύτη (YSZ), της ανόδου (Ni/YSZ) και της καθόδου (LSM/YSZ) των interconnectors (LaCrO3) είναι 20, 50, 10 και 100 μm, αντίστοιχα

γ. η ανοδική και η καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης

δ. το δυναμικό λειτουργίας και η παραγόμενη ισχύς

ε. ο συντελεστής χρήσης καυσίμου και

στ. η ηλεκτρική και η ολική απόδοση της κυψέλης, για τις παραπάνω πυκνότητες ρεύματος

για πυκνότητα ρεύματος 200, 400 και 600 mA/cm2 και να σχολιαστούν τα αποτελέσματα. Δίνονται:

συντελεστής μεταφοράς φορτίου α = 0,5

ωμική αντίσταση: R = Rel + Ran + Rcath + Rint [Ω]

 [Ωm]

 YSZ: Αi = 2,9 10-6 [Ωm] βi = 10350 K

 Ni/YSZ: Αi = 3,0 10-6 [Ωm] βi = 1392 K

 LSM/YSZ: Αi = 8,1 10-6 [Ωm] βi = -600 K

LaCrO3: Αi = 1256 10-6 [Ωm] βi = -4690 K

υπέρταση ενεργοποίησης: ηan = I x Ract,an Volt ηcath = I x Ract,cath Volt

άνοδος: D = 2,130 108 A/m2 m = 0,25 E = 110.000 J/mol

κάθοδος: D = 1,489 1011 A/m2 m = 0,25 E = 160.000 J/mol

ελεύθερη ενέργεια καύσης του υδρογόνου, στους 800 oC: ΔG800 -215,926 kJ/mol H2

ανώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου: HHVH2 = 285,840 kJ/mol H2

κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου: LHVH2 = 241,826 kJ/mol H2

**ΛΥΣΗ**

α. Το δυναμικό ισορροπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

 ή

 όπου:

 = 1,119 Volt

Τα γραμμομοριακά κλάσματα του υδρογόνου και του οξυγόνου στην είσοδο της κυψέλης είναι:

και εισέρχονται:

 και

Για πυκνότητα ρεύματος 200 mA/cm2 καταναλώνονται:

 και

και παράγονται 0,0062 mol H2O. Οπότε, από την κυψέλη εξέρχονται:

άνοδος 0,0223 – 0,0062 = 0,0161 mol H2 / min και

0,0062 mol H2O / min

κάθοδος 0,0375 – 0,0031 = 0,0344 mol O2 / min και

0,0375 x 79/21 = 0,141 mol N2 / min

Οπότε, τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα στην έξοδο της καθόδου και της ανόδου είναι:

Έτσι, τα μέσα γραμμομοριακά κλάσματα, κατά μήκος της κυψέλης είναι:

και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας:

Με τον ίδιο τρόπο, για πυκνότητα ρεύματος 400 mA/cm2 καταναλώνονται:

 και

και παράγονται 0,0124 mol H2O. Οπότε, από την κυψέλη εξέρχονται:

άνοδος 0,0223 – 0,0124 = 0,0099 mol H2 / min και

0,0124 mol H2O / min

κάθοδος 0,0375 – 0,0062 = 0,0313 mol O2 / min και

0,0375 x 79/21 = 0,141 mol N2 / min

Οπότε, τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα στην έξοδο της καθόδου και της ανόδου είναι:

Έτσι, τα μέσα γραμμομοριακά κλάσματα, κατά μήκος της κυψέλης είναι:

και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας:

Ενώ, για πυκνότητα ρεύματος 600 mA/cm2 καταναλώνονται:

 και

και παράγονται 0,0187 mol H2O. Οπότε, από την κυψέλη εξέρχονται:

άνοδος 0,0223 – 0,0187 = 0,0036 mol H2 / min και

0,0187 mol H2O / min

κάθοδος 0,0375 – 0,0093 = 0,0282mol O2 / min και

0,0375 x 79/21 = 0,141 mol N2 / min

Οπότε, τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα στην έξοδο της καθόδου και της ανόδου είναι:

Έτσι, τα μέσα γραμμομοριακά κλάσματα, κατά μήκος της κυψέλης είναι:

και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας:

β. Η ειδική ωμική αντίσταση των στοιχείων της κυψέλης στους 800 oC, είναι

ενώ η αντίστοιχη ωμική αντίσταση είναι:

Οπότε η συνολική ωμική αντίσταση της κυψέλης είναι:

R = Rel + Ran + Rcath + Rint = 9-5 + 8,2-9 + 1,4-8 + 9,9-4 = 0,001 Ω

και αντίστοιχα η ωμική υπέρταση είναι:

Ι = 0,2 Α/cm2: ηΩ,200 = I x RΩ = 0,2 Α/cm2 x 100 cm2 x 0,001 ohm = 0,020 Volt

Ι = 0,4 Α/cm2: ηΩ,400 = I x RΩ = 0,4 Α/cm2 x 100 cm2 x 0,001 ohm = 0,040 Volt

Ι = 0,6 Α/cm2: ηΩ,600 = I x RΩ = 0,6 Α/cm2 x 100 cm2 x 0,001 ohm = 0,060 Volt

γ. Η αντίσταση ενεργοποίηση της καθόδου, στις τρεις περιπτώσεις είναι:

Ι = 200 mA/cm2,

 Ωm2

Ι = 400 mA/cm2,

 Ωm2

Ι = 600 mA/cm2,

 Ωm2

και η αντίστοιχη υπέρταση ενεργοποίησης καθόδου:

Ι = 200 mA/cm2: ηcath = I x Ract,cath = 0,2 A/cm2 x 100 cm2 x 1,45 x 10-5 Ωm2/0,01 m2=

= 0,029 Volt

Ι = 400 mA/cm2: ηcath = I x Ract,cath = 0,4 A/cm2 x 100 cm2 x 1,46 x 10-5 Ωm2/0,01 m2 =

= 0,058 Volt

Ι = 600 mA/cm2: ηcath = I x Ract,cath = 0,6 A/cm2 x 100 cm2 x 1,47 x 10-5 Ωm2/0,01 m2 =

= 0,088 Volt

Η αντίσταση ενεργοποίηση της ανόδου, στις τρεις περιπτώσεις είναι:

 Ι = 200 mA/cm2,

 Ωm2

Ι = 400 mA/cm2,

 Ωm2

Ι = 600 mA/cm2,

 Ωm2

και η αντίστοιχη υπέρταση ενεργοποίησης ανόδου:

Ι = 200 mA/cm2: ηan = I x Ract,an = 0,2 A/cm2 x 100 cm2 x 5,12 x 10-5 Ωm2/0,01 m2=

= 0,102 Volt

Ι = 400 mA/cm2: ηan = I x Ract,an = 0,4 A/cm2 x 100 cm2 x 5,35 x 10-5 Ωm2/0,01 m2 =

= 0,214 Volt

Ι = 600 mA/cm2: ηan = I x Ract,an = 0,6 A/cm2 x 100 cm2 x 5,65 x 10-5 Ωm2/0,01 m2 =

= 0,339 Volt

δ. Το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης, στις τρεις περιπτώσεις είναι:

Ι = 200 mA/cm2:

= 1,166 – 0,020 -0,029 – 0,102 = 1,015 Volt

Ι = 400 mA/cm2:

= 1,125 – 0,040 -0,058 – 0,214 = 0,813 Volt

Ι = 600 mA/cm2:

= 1,095 – 0,060 -0,088 – 0,339 = 0,608 Volt

 και η παραγόμενη ισχύς:

Ι = 200 mA/cm2: P200 = 0,2 A/cm2 x 100 cm2 x 1,015 Volt = 20,3 Watt

Ι = 400 mA/cm2: P400 = 0,4 A/cm2 x 100 cm2 x 0,813 Volt = 32,5 Watt

Ι = 600 mA/cm2: P600 = 0,6 A/cm2 x 100 cm2 x 0,608 Volt = 36,5 Watt

ε. Ο συντελεστής χρήσης καυσίμου, στις τρεις περιπτώσεις είναι:

Ι = 200 mA/cm2:

Ι = 400 mA/cm2:

Ι = 600 mA/cm2:

ε. Η ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης, ορίζεται ως:

και στις τρείς περιπτώσεις είναι:

Ι = 200 mA/cm2:

Ι = 400 mA/cm2:

Ι = 600 mA/cm2:

Αντίθετα, αν η ηλεκτρική απόδοση οριστεί ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου:

οι αντίστοιχες τιμές είναι:

Ι = 200 mA/cm2:

Ι = 400 mA/cm2:

Ι = 600 mA/cm2:

Η ολική απόδοση της κυψέλης, ορίζεται ως:

και στις τρείς περιπτώσεις είναι:

Ι = 200 mA/cm2:

Ι = 400 mA/cm2:

Ι = 600 mA/cm2:

Αντίθετα, αν η ολική απόδοση οριστεί ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου:

οι αντίστοιχες τιμές είναι:

Ι = 200 mA/cm2:

Ι = 400 mA/cm2:

Ι = 600 mA/cm2:

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι:

* Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στην κυψέλη προκαλεί:
* ελάττωση του δυναμικού ισορροπίας
* αύξηση της ωμικής υπέρτασης
* αύξηση των υπερτάσεων ενεργοποίησης

 γεγονός που συνεπάγεται την ελάττωση του δυναμικού λειτουργίας της κυψέλης. Από την άλλη πλευρά, αυξάνει τη χρήση καυσίμου. Συνολικά, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ελαττώνει την ηλεκτρική απόδοση αυξάνει όμως την παραγόμενη ισχύ και συνακόλουθα την ολική απόδοση. Αυτό σημαίνει ότι, λειτουργώντας την κυψέλη σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (υψηλά δυναμικά λειτουργίας) ενισχύεται η μετατροπή της χημικής ενέργειας του υδρογόνου σε ηλεκτρική σε βάρος όμως της χρήσης του υδρογόνου. Έτσι, προκειμένου να επιτευχθεί τόσο υψηλή απόδοση όσο και υψηλή χρήση του υδρογόνου θα απαιτούνταν κυψέλες πολύ μεγάλου μεγέθους με αντίστοιχα μεγάλη επιφάνεια ηλεκτροδίων και υψηλό κόστος. Σαν συμβιβασμός μεταξύ της απόδοσης και της χρήσης υδρογόνου, στην πράξη, οι κυψέλες τύπου p-SOFC επιλέγεται να λειτουργούν στην περιοχή των 0,5 Volt, ενώ το υδρογόνο που δεν αντιδρά ανακυκλώνεται στην άνοδο (η ανακύκλωση δεν επιτυγχάνει αύξηση της παραγόμενης ισχύος).

**ΑΣΚΗΣΗ 2 Επίδραση του μεγέθους της κυψέλης planar-SOFC**

Στην προηγούμενη άσκηση για πυκνότητα ρεύματος 600 mA/cm2, το συνολικό ρεύμα που παρήγαγε η κυψέλη ήταν 60 Α. Στην παρούσα άσκηση να απαντηθούν τα ίδια ερωτήματα θεωρώντας επιφάνεια ηλεκτροδίων 200 cm2, και πυκνότητα ρεύματος 300 mA/cm2 (παραγόμενο ρεύμα επίσης 60 Α).

**ΛΥΣΗ**

α. Το δυναμικό ισορροπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

 ή

 όπου:

 = 1,119 Volt

Τα γραμμομοριακά κλάσματα του υδρογόνου και του οξυγόνου στην είσοδο της κυψέλης είναι:

και εισέρχονται:

 και

Για πυκνότητα ρεύματος 300 mA/cm2 καταναλώνονται:

 και

και παράγονται 0,0187 mol H2O. Οπότε, από την κυψέλη εξέρχονται:

άνοδος 0,0223 – 0,0187 = 0,0036 mol H2 / min και

0,0187 mol H2O / min

κάθοδος 0,0375 – 0,0093 = 0,0282mol O2 / min και

0,0375 x 79/21 = 0,141 mol N2 / min

Οπότε, τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα στην έξοδο της καθόδου και της ανόδου είναι:

Έτσι, τα μέσα γραμμομοριακά κλάσματα, κατά μήκος της κυψέλης είναι:

και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας:

β. Η ειδική ωμική αντίσταση των στοιχείων της κυψέλης στους 800 oC, είναι

ενώ η αντίστοιχη ωμική αντίσταση είναι:

Οπότε η συνολική ωμική αντίσταση της κυψέλης είναι:

R = Rel + Ran + Rcath + Rint = 9-5 + 8,2-9 + 1,4-8 + 9,9-4 = 0,001 Ω

και αντίστοιχα η ωμική υπέρταση, για 0,3 Α/cm2 είναι:

 ηΩ,300 = I x RΩ = 0,3 Α/cm2 x 200 cm2 x 0,001 ohm = 0,060 Volt

γ. Η αντίσταση ενεργοποίηση της καθόδου, για Ι = 300 mA/cm2, είναι:

 Ωm2

και η αντίστοιχη υπέρταση ενεργοποίησης καθόδου:

ηcath = I x Ract,cath = 0,3 A/cm2 x 200 cm2 x 1,47 x 10-5 Ωm2/0,02 m2 = 0,044 Volt

Η αντίσταση ενεργοποίηση της ανόδου, για Ι = 300 mA/cm2, είναι:

 Ωm2

και η αντίστοιχη υπέρταση ενεργοποίησης ανόδου:

 ηcath = I x Ract,cath = 0,3 A/cm2 x 200 cm2 x 5,65 x 10-5 Ωm2/0,02 m2 = 0,170 Volt

δ. Το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης είναι:

= 1,095 – 0,060 -0,044 – 0,170 = 0,821 Volt

 και η παραγόμενη ισχύς:

 P300 = 0,3 A/cm2 x 200 cm2 x 0,821 Volt = 49,3 Watt

ε. Ο συντελεστής χρήσης καυσίμου παραμένει ο ίδιος:

ε. Η ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης, ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου είναι:

και ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου:

Η ολική απόδοση της κυψέλης, ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου είναι:

και ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου:

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι:

* Ο διπλασιασμός της επιφάνειας των ηλεκτροδίων στην κυψέλη με ταυτόχρονο υποδιπλασιασμό της πυκνότητας ρεύματος, ώστε το παραγόμενο ρεύμα να παραμένει σταθερό, υποδιπλασιάζει την υπέρταση ενεργοποίησης (από 0,427 σε 0,214 Volt) με αποτέλεσμα η παραγόμενη ισχύς να αυξάνεται κατά 35 % (από 36,5 σε 49,3 Watt) με ταυτόχρονη αύξηση της ηλεκτρικής και της ολικής απόδοσης της κυψέλης (από 41,0 σε 55,4 % η πρώτη και από 34,3 σε 46,3 % η δεύτερη).

**ΑΣΚΗΣΗ 3 Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος σε αυλωτή κυψέλη tubular-SOFC**

Οι κυψέλες καυσίμου τύπου t-SOFC στεγανοποιούνται ευκολότερα, γεγονός που επιτρέπει τη λειτουργία τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, δεν απαιτούν interconnectors με αποτέλεσμα την επιπλέον ελάττωση των ωμικών τους αντιστάσεων. Από την άλλη πλευρά, προσομοιάζοντας σε αντιδραστήρες CSTR, η σύσταση στο εσωτερικό τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου θεωρείται ίση με την σύσταση στις αντίστοιχες εξόδους. Στο πλαίσιο αυτό η Άσκηση 5 να λυθεί θεωρώντας κυψέλη καυσίμου τύπου t-SOFC η οποία λειτουργεί στους 1000 oC.

**ΛΥΣΗ**

α. Το δυναμικό ισορροπίας υπολογίζεται από τη σχέση:

 ή

 όπου:

 = 1,126 Volt

Τα γραμμομοριακά κλάσματα του υδρογόνου και του οξυγόνου στην είσοδο της κυψέλης είναι:

και εισέρχονται:

 και

Για πυκνότητα ρεύματος 300 mA/cm2 καταναλώνονται:

 και

και παράγονται 0,0187 mol H2O. Οπότε, από την κυψέλη εξέρχονται:

άνοδος 0,0223 – 0,0187 = 0,0036 mol H2 / min και

0,0187 mol H2O / min

κάθοδος 0,0375 – 0,0093 = 0,0282mol O2 / min και

0,0375 x 79/21 = 0,141 mol N2 / min

Οπότε, τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα στην έξοδο της καθόδου και της ανόδου είναι:

και το αντίστοιχο δυναμικό ισορροπίας:

β. Η ειδική ωμική αντίσταση των στοιχείων της κυψέλης στους 1000 oC, είναι

ενώ η αντίστοιχη ωμική αντίσταση είναι:

Οπότε η συνολική ωμική αντίσταση της κυψέλης είναι:

R = Rel + Ran + Rcath = 2-5 + 5-9 + 1,3-8 = 0,00002 Ω

και αντίστοιχα η ωμική υπέρταση είναι:

 ηΩ,300 = I x RΩ = 0,3 Α/cm2 x 200 cm2 x 0,00002 ohm = 0,001 Volt

γ. Η αντίσταση ενεργοποίηση της καθόδου είναι:

 Ωm2

και η αντίστοιχη υπέρταση ενεργοποίησης καθόδου:

 ηcath = I x Ract,cath = 0,3 A/cm2 x 200 cm2 x 1,06 x 10-6 Ωm2/0,02 m2 =

= 0,003 Volt

Η αντίσταση ενεργοποίηση της ανόδου είναι:

 Ωm2

και η αντίστοιχη υπέρταση ενεργοποίησης ανόδου:

 ηan = I x Ract,an = 0,3 A/cm2 x 200 cm2 x 1,31 x 10-5 Ωm2/0,02 m2 =

= 0,039 Volt

δ. Έτσι, το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης, στις τρεις περιπτώσεις είναι:

= 0,986 – 0,001 -0,003 – 0,039 = 0,943 Volt

 και η παραγόμενη ισχύς:

 P300 = 0,3 A/cm2 x 200 cm2 x 0,943 Volt = 56,6 Watt

ε. Ο συντελεστής χρήσης καυσίμου είναι:

ε. και η ηλεκτρική απόδοση της κυψέλης:

είναι:

Και η ολική απόδοση της κυψέλης, ορίζεται ως:

είναι:

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας κατά 200 οC και η χρήση κυψέλης t-SOFC, παρά την ελάττωση του δυναμικού ισορροπίας που προκαλεί (τόσο λόγο της αύξησης της θερμοκρασίας όσο και λόγο της γεωμετρίας της κυψέλης), βελτιώνει την απόδοση τόσο σε όρους πυκνότητας ισχύος (από 49,3/0,02 = 2465 σε 56,6/0,02 = 2830 Watt/m2, δηλαδή κατά 15 %) όσο και σε όρους ηλεκτρικής απόδοσης (από 55,4 σε 63,5 %, δηλαδή επίσης κατά 15 %)