



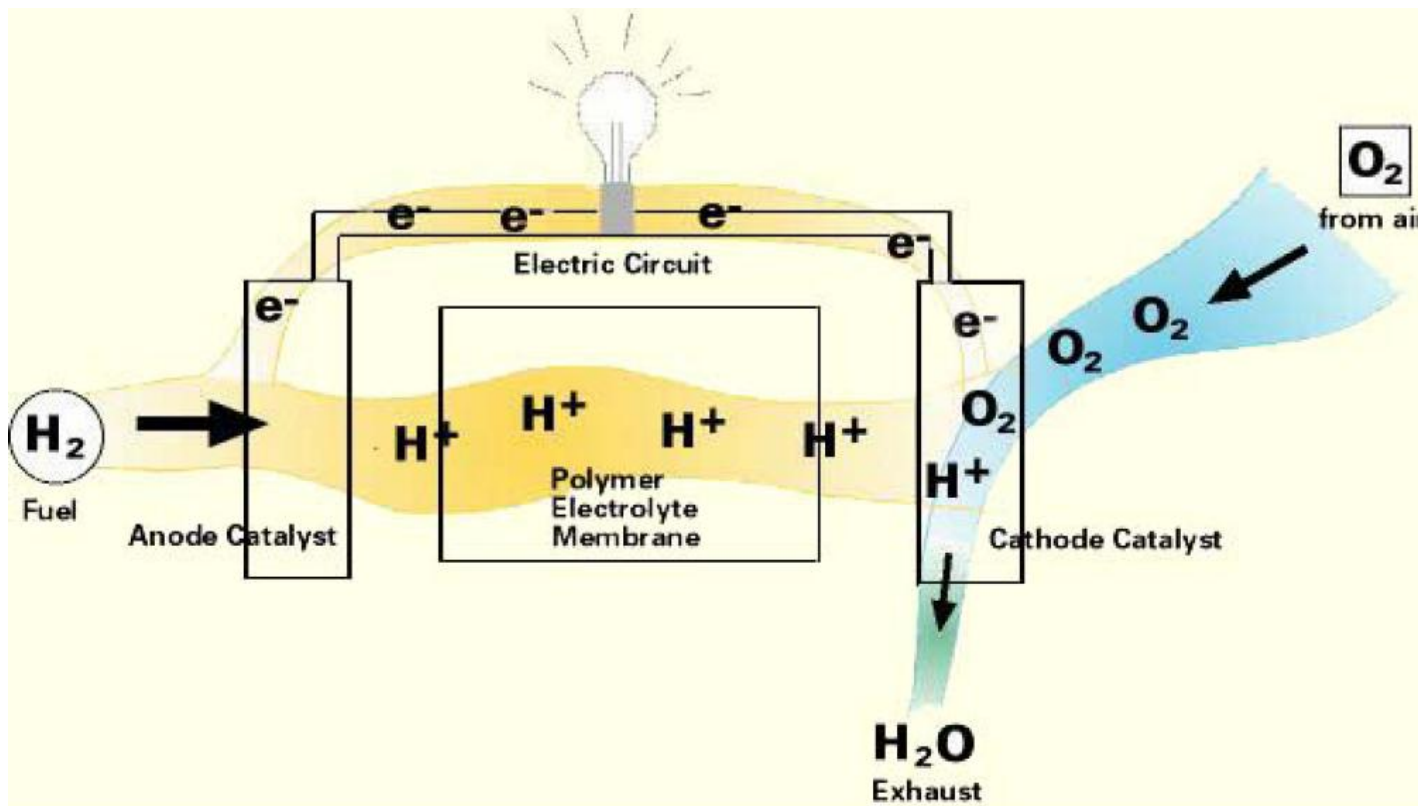
# Fuel cells (Κελιά Καύσης)

Αρχές λειτουργίας, υλικά  
και διαδικασίες παραγωγής



## Οργανόγραμμα

- ❖ Fuel cells (Κελιά Καύσης)
- ❖ Αρχές λειτουργίας
- ❖ Τύποι fuel cells
  - ❖ AFC - Alkaline fuel cell
  - ❖ PAFC - Phosphoric acid fuel cell
  - ❖ MCFC - Molten carbonate fuel cell
  - ❖ PEM FC - Polymer electrolyte membrane fuel cell
  - ❖ SOFC - Solid oxide fuel cell
- ❖ Συγκεκριμένου τύπου υλικά
- ❖ Αριστοποίηση των fuel cells (σε παράδειγμα ενός SOFC)
  - ❖ Υλικά, διαδικασίες παραγωγής και αριστοποίηση συστήματος



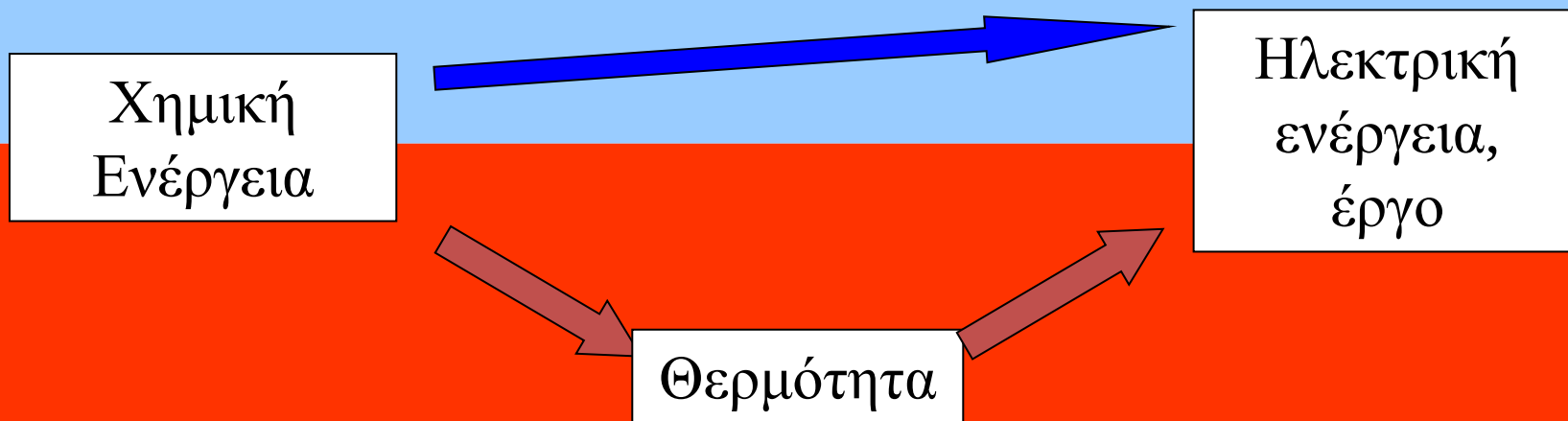
Ένα fuel cell είναι μία συσκευή μετατροπής ενέργειας η οποία παράγει ηλεκτρισμό και θερμότητα με ηλεκτροχημική αντίδραση ενός αερίου καυσίμου και ενός οξειδωτικού αερίου μέσω ενός ηλεκτρολύτη με ιοντική αγωγιμότητα



# Αρχές μετατροπής ενέργειας

## Ηλεκτροχημική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

- Οξείδωση του καυσίμου και μείωση του οξυγόνου λαμβάνουν χώρα σε χωριστά τμήματα (στα δύο ηλεκτρόδια).
- Άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική



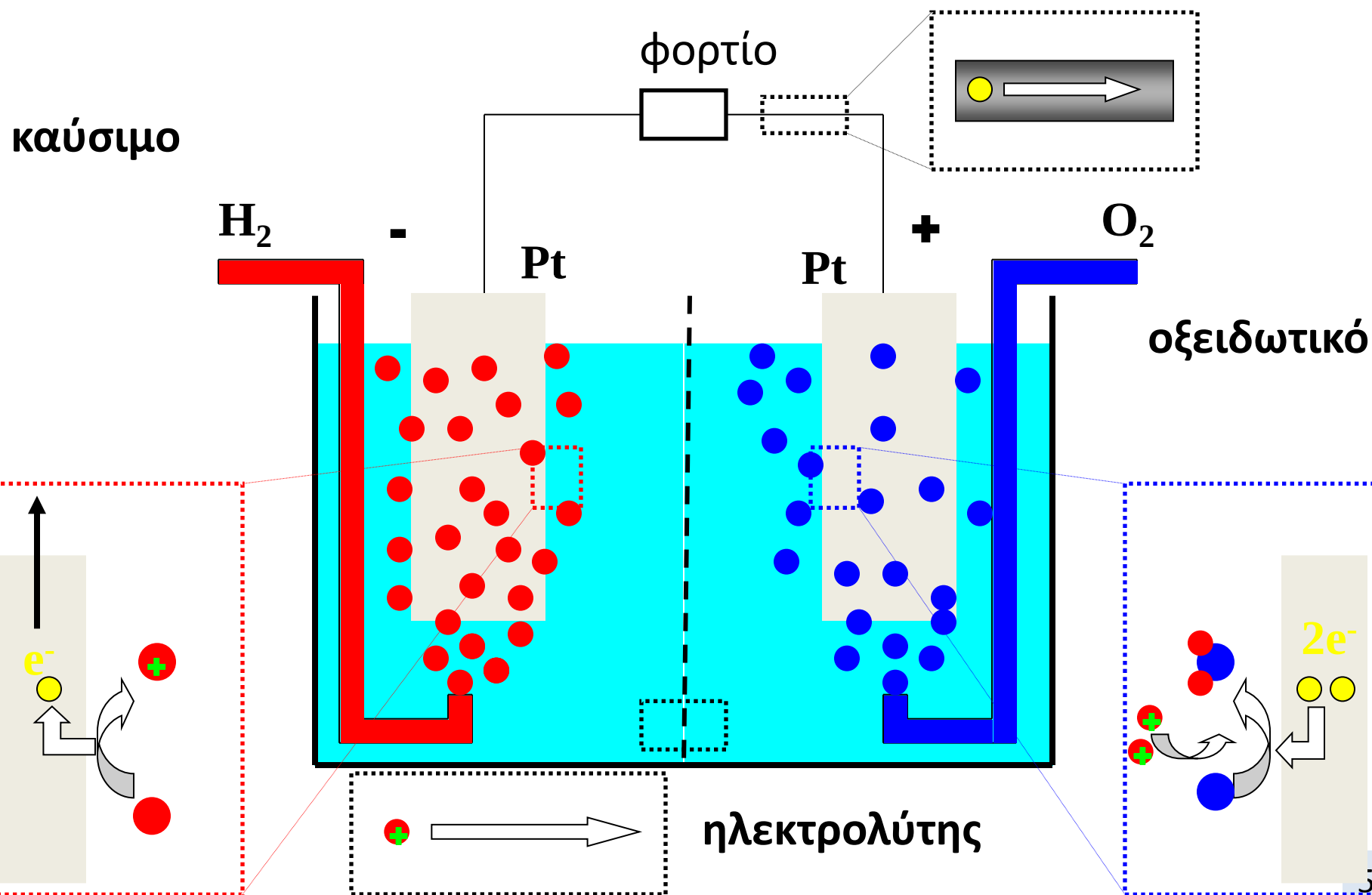
## Παραδοσιακή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικά καύσιμα

- Άμεση ανάφλεξη του καυσίμου με αέρα
- Μετατροπή της θερμότητας σε μηχανικό έργο
- Μετατροπή του μηχανικού έργου σε ηλεκτρική ενέργεια





# Αρχή λειτουργίας ενός Fuel Cell (σχηματικά)





Ένα fuel cell λειτουργεί όπως και μία μπαταρία.

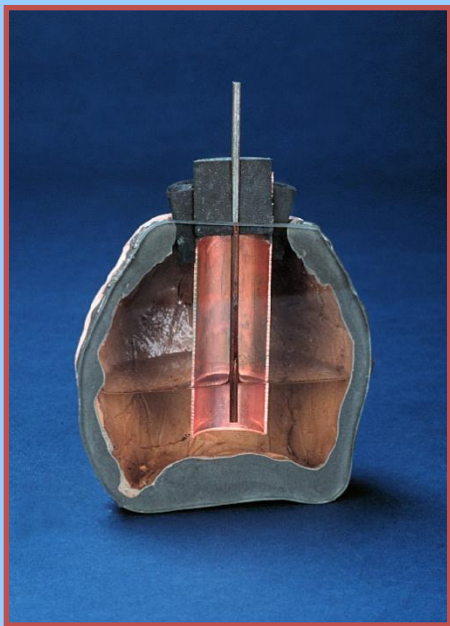
αλλά....

Αντίθετα από μία μπαταρία, ένα fuel cell δεν „αδειάζει“ ή χρειάζεται επαναφόρτιση.

Θα παράγει ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρισμού όσο του παρέχεται καύσιμο.

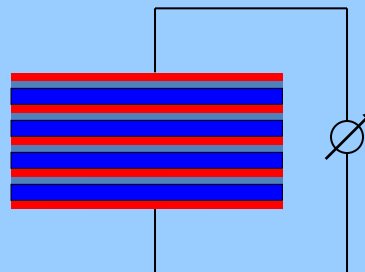


# Ιστορική ανασκόπηση

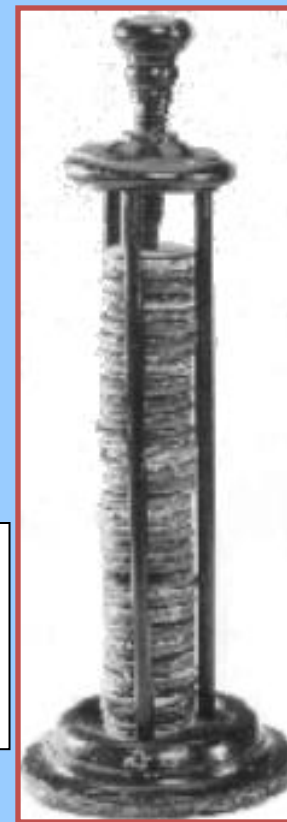


**Bagdad, ~250 b.c.:**  
ανακατασκευή παλιάς  
μπαταρίας, πιθανόν για  
ηλεκτροεναπόθεση  
κοσμημάτων

## Allessandro Volta, 1800: Volta-Stack



Κάθε στρώμα αποτελείται από:  
Ασήμι Silver  
Ψευδάργυρο Zink  
Χαρτί εμποτισμένο με αλατόνερο



# Ιστορική ανασκόπηση

1800: William Nicholson και Anthony Carlisle:  
Διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο με τη χρήση  
ηλεκτρικής ενέργειας.



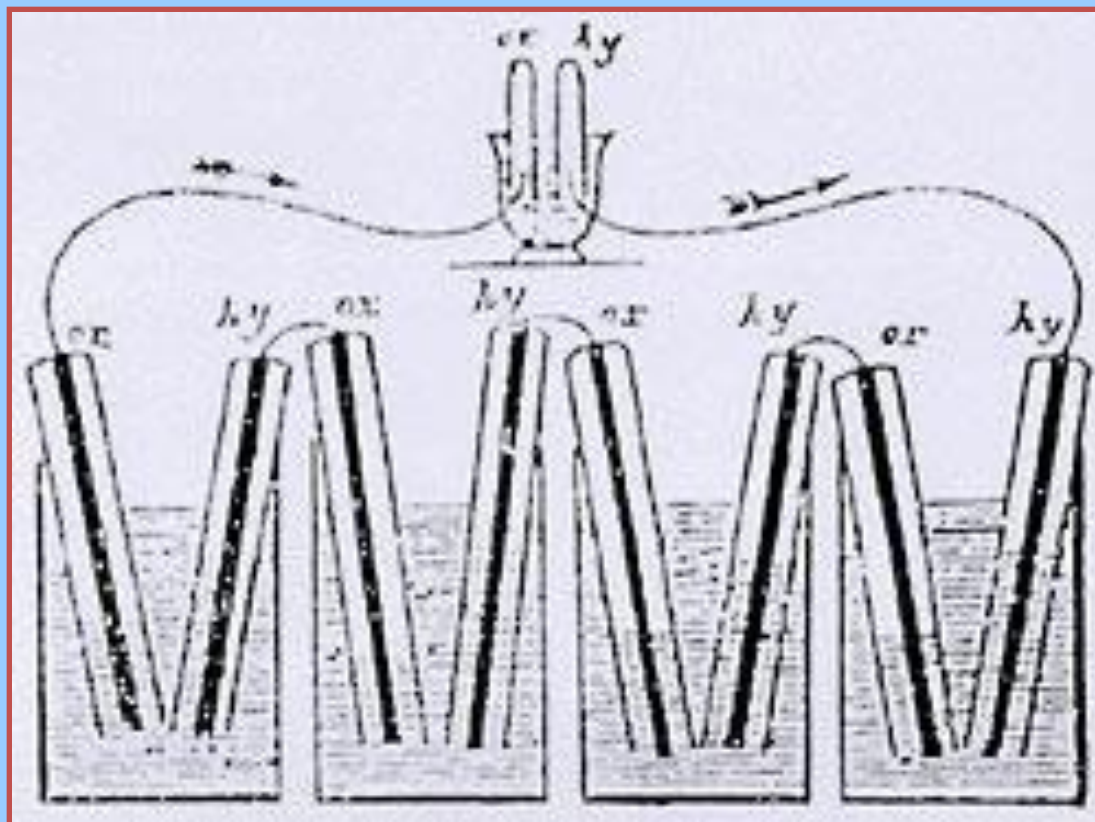
Michael Faraday (1791-1867)

- Βιβλιοδέτης (Book maker)
- Πολλές επιστημονικές καινοτομίες
- Άνδος, κάθοδος, ηλεκτρόλυση, ιόν
- 1833: Νόμοι του Faraday

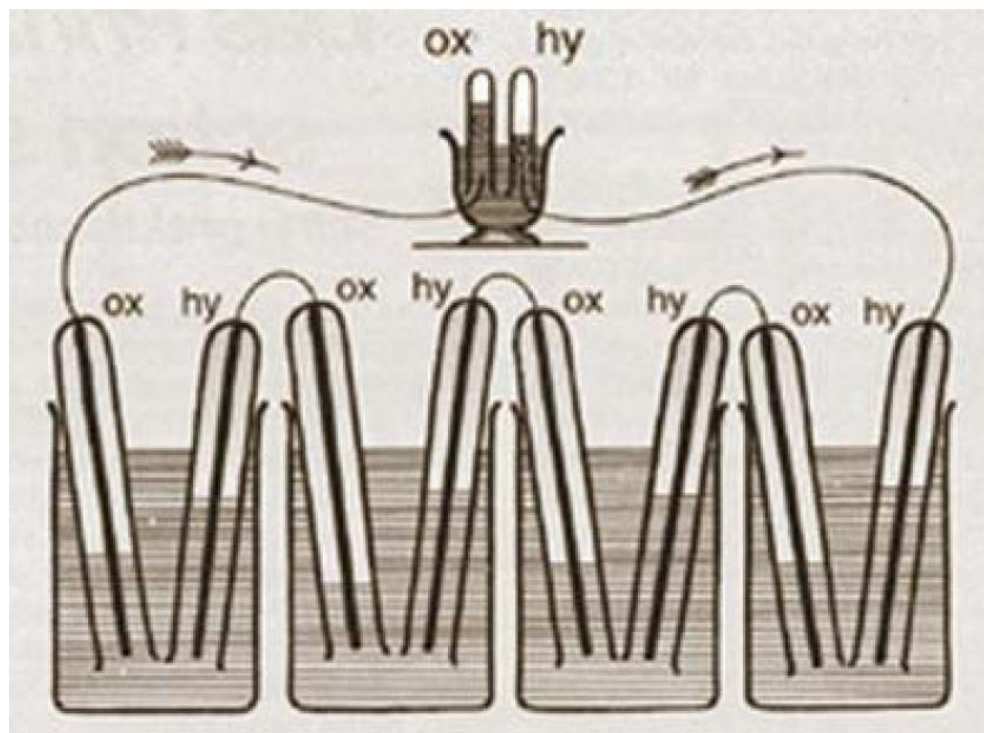
# Ιστορική ανασκόπηση

## First fuel cell 1839

William Grove, 1811-1896, Δικαστής



## Sir William Grove



Το 1842, ο Grove κατασκεύασε το πρώτο fuel cell (το οποίο ονόμασε αέριο βολταϊκό στοιχείο *gas voltaic battery*), το οποίο παρήγαγε ηλεκτρική ενέργεια συνδυάζοντας υδρογόνο και οξυγόνο



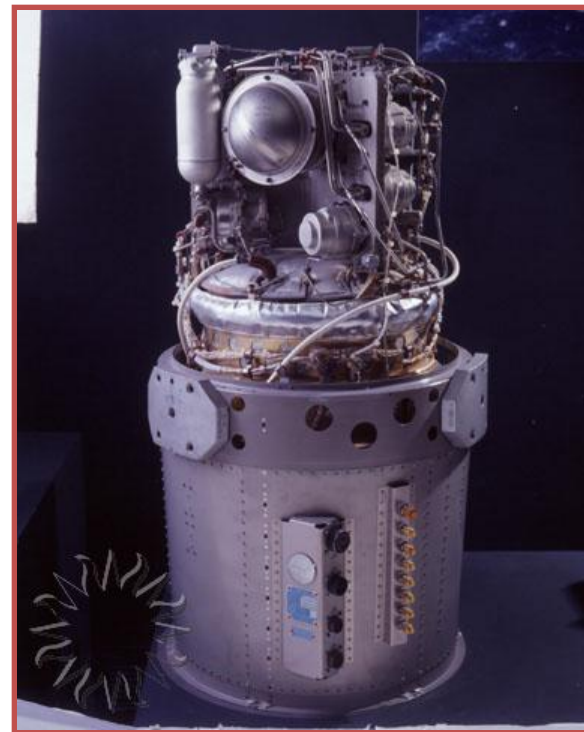
# Ιστορική ανασκόπηση

## Το πρώτο fuel cell υδρογόνου-οξυγόνου



Francis Thomas Bacon (1904 -1992)

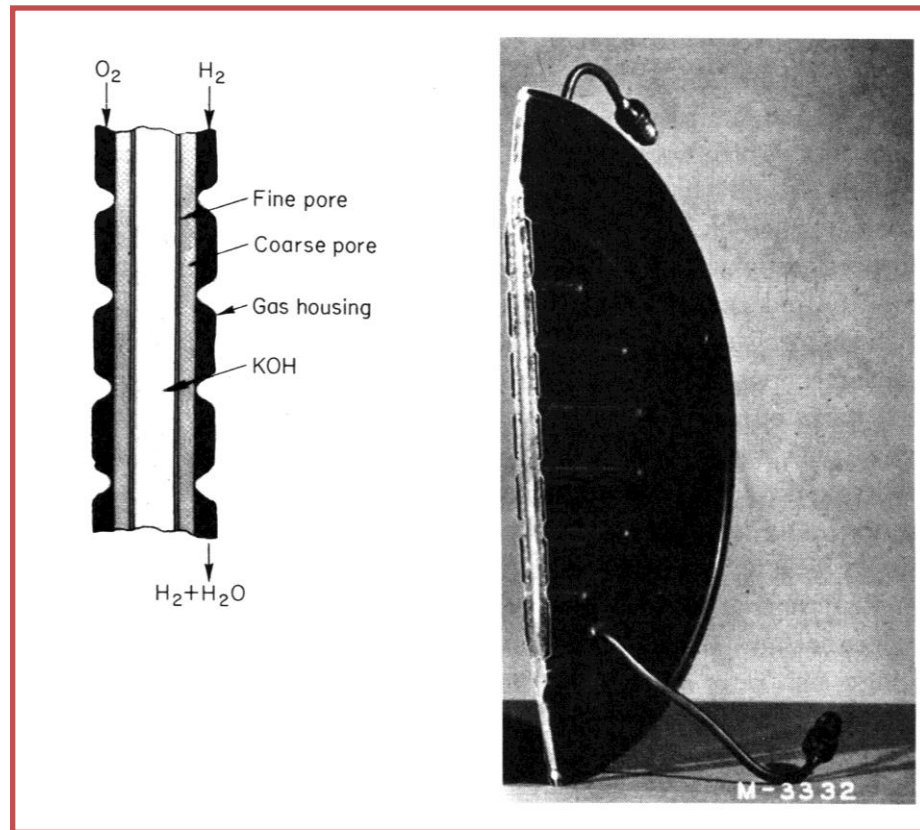
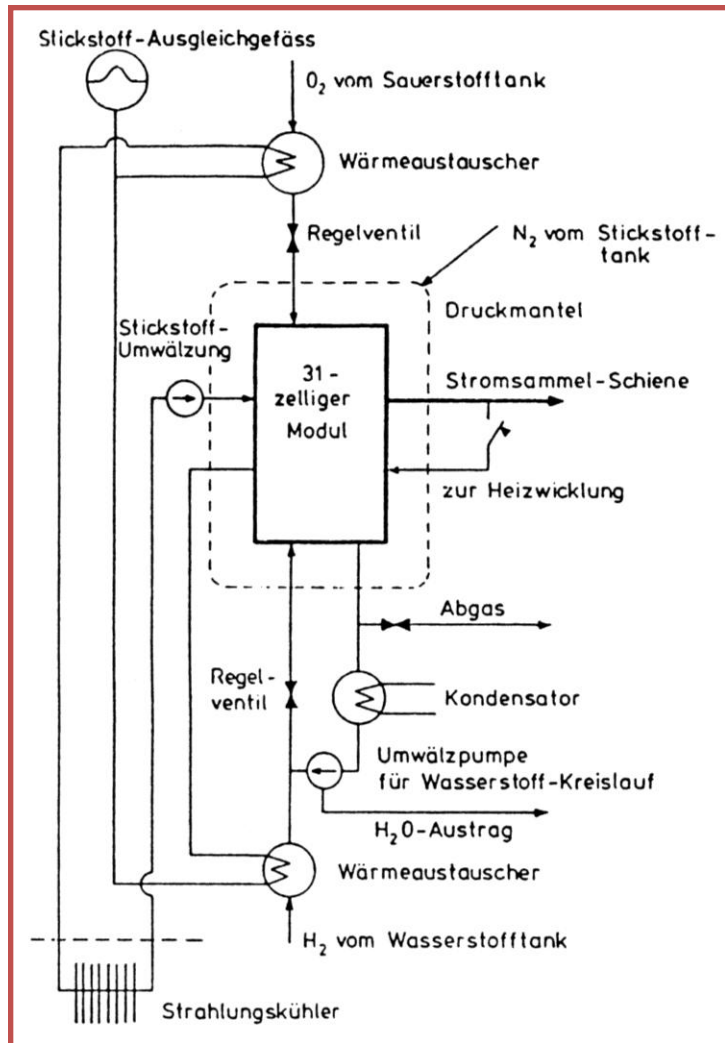
- 1959 first 5 kW fuel cell
- Alkaline fuel cell (AFC)



Fuel cell για το πρόγραμμα  
Απολλο, βασισμένο σε πατέντες  
του Bacon



# Ιστορική ανασκόπηση



Σχηματική άποψη κελιού που χρησιμοποιήθηκε στην αποστολή Apollo



# Ιστορική ανασκόπηση

Στο παρόν..



November 2003, Stuttgart,  
Fuel cell bus

[www.daimlerchrysler.de](http://www.daimlerchrysler.de)



MTU Hotmodule, 280 kW Molten  
Carbonate Fuel Cell Mini power  
plant

[www.mtu-friedrichshafen.com](http://www.mtu-friedrichshafen.com)



# Ιστορική ανασκόπηση

Στο παρόν..

Σχεδόν όλες οι  
αυτοκινητοβιομηχανίες  
κατασκευάζουν αυτοκίνητα με  
συνδυασμό  
Fuel cell και ηλεκτρικών μηχανών



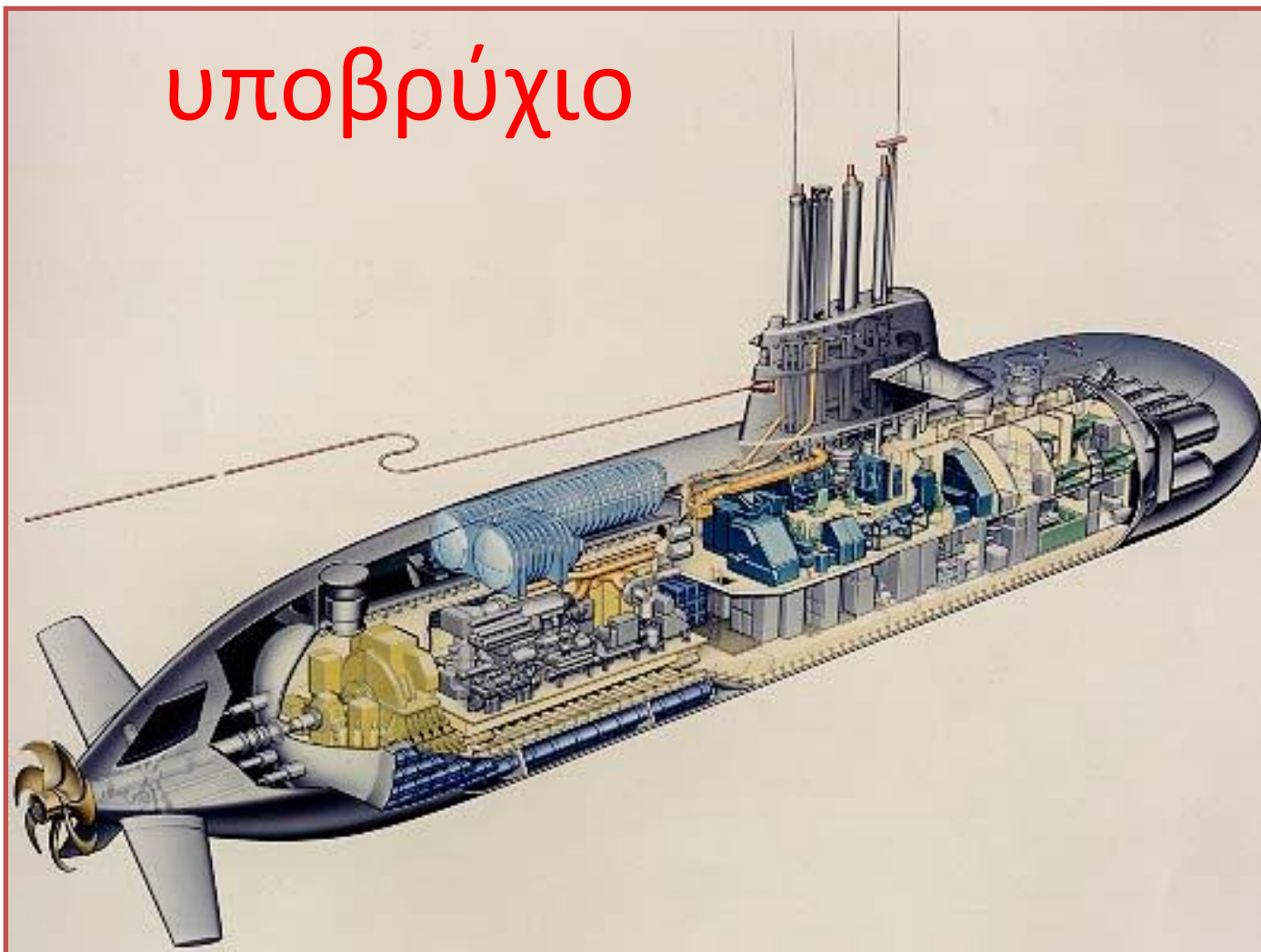
F600HY Genius mit 85 kW max



# Ιστορική ανασκόπηση

Στο παρόν..

υποβρύχιο



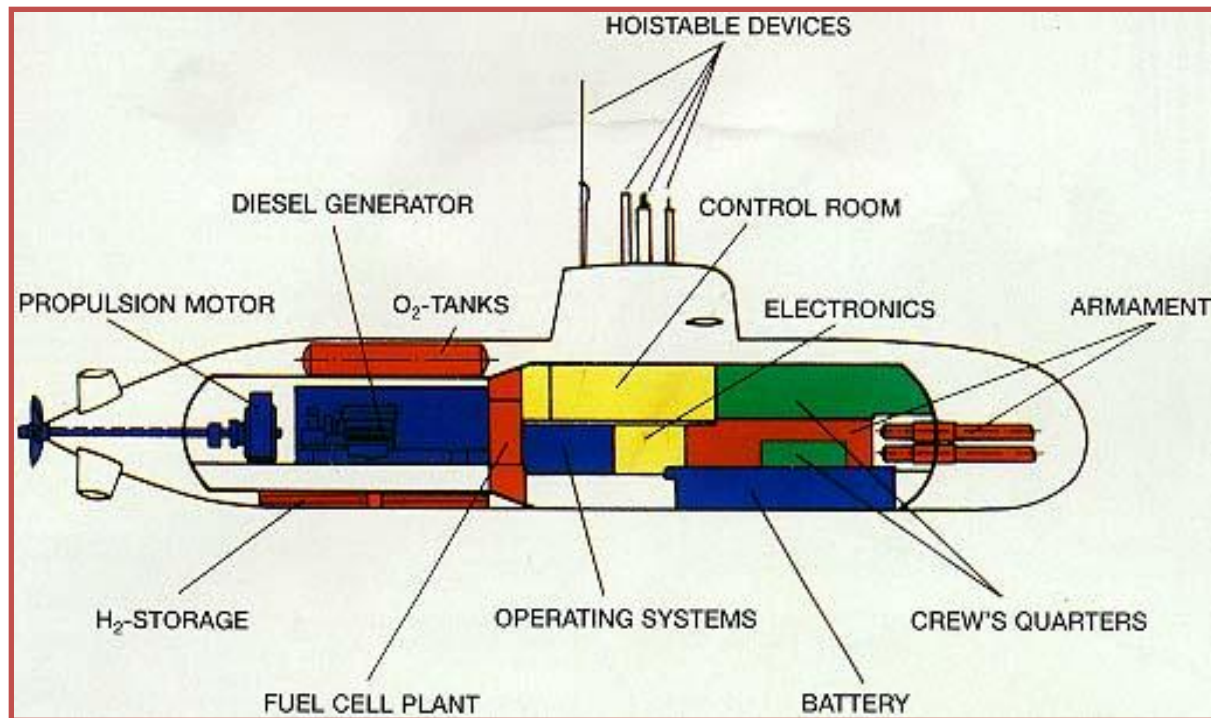


# Ιστορική ανασκόπηση

Στο παρόν..



HDW – U212



Προωθητικό σύστημα ανεξάρτητο από αέρα  
Air-independent propulsion system (AIP):

- 9 PEM-Fuel cells
- 34 kW Ισχύς / κελί
- μέχρι 3 εβδομάδες κάτω από το νερό
  - αθόρυβο



# Εφαρμογές Fuel Cells

## Κατηγοριοποίηση με βάση το μέγεθος...

- στατικές εφαρμογές (stationary applications):
  - εργοστάσια ενέργειας, συνδυασμένη μονάδα παραγωγής θερμότητας και ενέργειας (συμπαγωγή=cogeneration),
  - Θέρμανση χώρου, ...– τα fuel cell αντικαθιστούν ή προσδίδουν ενέργεια και θερμότητα ταυτόχρονα σε κτήρια
  - απόδοση ενέργειας από kW έως MW
- Fuel cells για φορητές εφαρμογές:
  - Laptop, κινητά,
  - αντικατάσταση μπαταριών
  - απόδοση ενέργειας από mW έως W
- Fuel cells κινητές εφαρμογές:
  - Αυτοκίνητα, λεωφορεία, πλοία, αεροπλάνα...
  - τα fuel cells αντικαθιστούν την μηχανή
  - απόδοση ενέργειας... μερικά kW



# What about economy ??

- υψηλής αξιοπιστίας παραγωγή ενέργειας highly reliable power supply
  - καθόλου ανταλλακτικά
  - καθόλου καυσάερια
- Παροχή κτηρίων με (PEM):
  - ~ 1 kW απόδοση ενέργειας
  - Η αποδοτικότητα ακόμα πολύ χαμηλή → ειδικά για PEM: χαμηλή ποιότητα θερμότητας
  - παρέχουν ηλεκτρισμό και θερμότητα (χρήση π.χ. σε τράπεζες)
  - αλλά: τιμή και αποδοτικότητα, υψηλά αρχικά κόστη, καθόλου κατάλληλο για ανασκευασμένη μονάδα
  - μικρά σε μεσαία μεγέθη εργοστασίων
  - 800 – 1300 \$ / kW (πλήρης εγκατάσταση)
  - υψηλό δυναμικό
  - καλώς κατασκευασμένες ανταγωνιστικές τεχνολογίες
- Micro fuel cells
  - μεγάλη αγορά
  - χωρίς οικολογικό και ενεργειακό ενδιαφέρον (σε σχέση με Li-ion μπαταρίες)
- Μεταφορές και ναυτιλία: πολύ μακριά από την αγορά





# Τύποι Fuel Cell

| Τύπος | Χρόνος         | Ηλεκτρολύτης                   | Καύσιμο                                        | Ιόν                           | Απόδοση ενέργειας | Εφαρμογή                                 | Κατάσταση | T / °C   |
|-------|----------------|--------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------------------|-----------|----------|
| AFC   | 1954,1965      | KOH/H <sub>2</sub> O           | H <sub>2</sub>                                 | OH <sup>-</sup>               | 10-100kW          | διαστημικά σκάφη                         | C         | 80       |
| PEMFC | 1960,1972,1990 | Nafion/H <sub>2</sub> O        | H <sub>2</sub>                                 | H <sup>+</sup>                | 0,1-250kW         | Laptop, αυτοκίνητα                       | D/C       | 70-90    |
| DMFC  | 1965,1992      | Nafion/CH <sub>3</sub> OH      | CH <sub>3</sub> OH                             | H <sup>+</sup>                | 1-100W            | κινητές εφαρμογές                        | D         | 90-130   |
| PAFC  | 1967,1981,     | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub>                                 | H <sup>+</sup>                | 50-11000kW        | διαστημικά σκάφη<br>εργοστάσια ενέργειας | C         | 130-220  |
| MCFC  | 1946,1960      | Molten Carbonates              | H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Erdgas      | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 250-2000kW        | διαστημικά σκάφη<br>εργοστάσια ενέργειας | C         | 650      |
| SOFC  | 1937,1962,1990 | YSZ, LSGM GDC, ATLS            | H <sub>2</sub> ,CH <sub>4</sub> , Φυσικό αέριο | O <sup>2-</sup>               | 1-1000kW          | εργοστάσια ενέργειας                     | D         | 600-1000 |

AFC: Alkaline Fuel Cell

PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell

MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

C: στο εμπόριο; D: υπο κατασκευή



# Τύποι Fuel Cell

## Alkaline Fuel Cell (AFC)

- 30% KOH-ηλεκτρολύτης
- 90 °C
- C σε teflon με πολύτιμα μέταλλα
- 55% αποδοτικότητα
- διαστημικά οχήματα

## Solid Polymer Fuel Cell (SPFC or PEM)

- πρωτονιακή πολυμερική μεμβράνη αγωγής, (Nafion, 80 °C)
- Πολύτιμα μέταλλα
- 55% (35% φυσικό αέριο), μεταφορές

## Phosphoric Acid FC (PAFC)

- συμπ. Φωσφορικό οξύ
- μέχρι 220 °C
- Γραφίτης με πολύτιμα μέταλλα
- 55% (35%), συμπαραγωγή και μικρά εργοστάσια ενέργειας

## Molten Carbonate FC (MCFC)

- $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ , σε κεραμική μήτρα
- 650 °C
- Ni-άνοδος, Li-doped NiO ως κάθοδοι
- 55-65% (47-50%), εργοστάσια ενέργειας

## Solid Oxide FC (SOFC)

- $\text{Y}_2\text{O}_3$ -με  $\text{ZrO}_2$  (YSZ)
- 1000 °C
- Ni-Cermet άνοδος, doped  $\text{LaMnO}_3$ -κάθοδος
- 55-65% (53% με αεροτουρμπίνα), εργοστάσια ενέργειας

## Direct Methanol FC (DMFC)

- PEM
- Pt-Ru κλπ. Ως άνοδοι,
- Υψηλές απώλειες (MeOH cross-over, κάθοδοι όπως στα PEM.
- < 50%, υπό παραγωγή

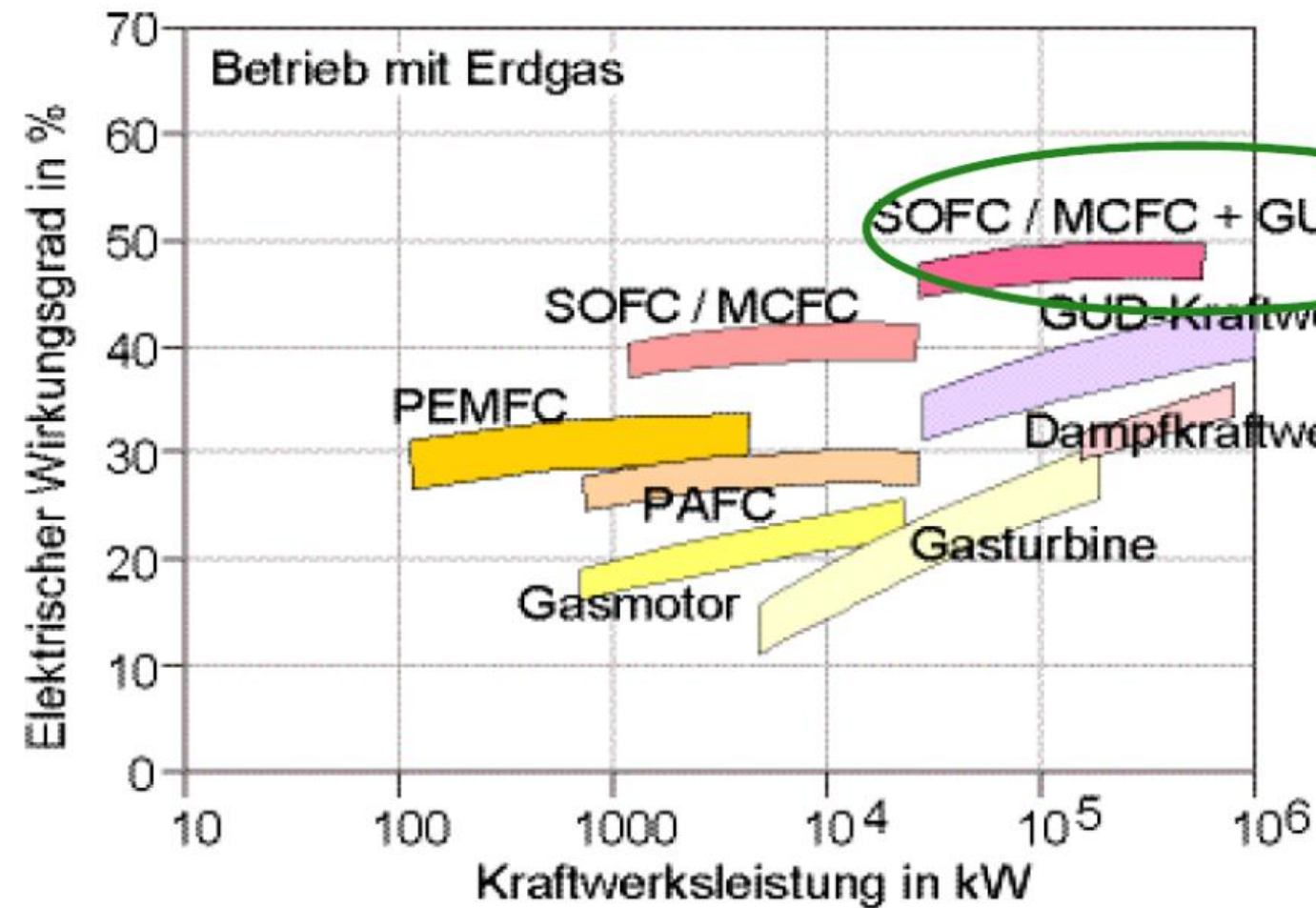


## Πραγματικά κόστη και προοπτικές για κάθε τύπο FC

- PAFC: 4500 \$ / kW
- MCFC ~4500 \$/ kW (για 50 MW εργοστάσια)
  - για 400 MW: 1200 -1500 \$/kW
- SOFC: μέχρι 400 \$/kW
- PEM: 4000\$/kW
  - απαιτούν: 1500\$/kW
  - σε αυτοκίνητα: 45\$/kW (εξαιτίας του άμεσου ανταγωνισμού με συμβατικές μηχανές καύσης)
- Σύγκριση:
  - Άλλες μέθοδοι υψηλής παραγωγής ενέργειας: 1000 \$/kW ή λιγότερο (π.χ. Αεριοποίηση κάρβουνου με τουρμπίνα ατμού)
  - Otto motor: 50 \$/kW



## Σύγκριση αποδοτικότητας (Efficiency comparison) εργοστασίων



Fuel cell

+

Τουρμπίνα αερίου

→

Το πιο αποδοτικό



## Ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου – Gas diffusion electrodes (GDE)

- Τα ηλεκτρόδια είναι οι χώροι των αντιδράσεων μετατροπής ενέργειας
- Στα FCs τα αντιδρώντα είναι κυρίως αέρια →

### Ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου

Η πιο σημαντική καινοτομία στην τεχνολογία των fuel cell





## Ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου – Gas diffusion electrodes (GDE)

### Ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου

Πρέπει να παρέχουν

- Μία μεγάλη περιοχή αντίδρασης
- Ελάχιστη παρεμπόδιση μεταφοράς μάζας  
(πρόσβαση σε αντιδρώντα και απομάκρυνση στα προϊόντα)

αλλαγές στο δυναμικό του ηλεκτροδίου συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ανά επιφάνεια → αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου έχει μεγάλη επίδραση στην επίδοση του κελιού

- Ομαλά ηλεκτρόδια Pt αποφέρουν μόνο  $\mu\text{A}$ ,
- Ακατέργαστα ηλεκτρόδια μεγάλης επιφάνειας Pt αποφέρουν Amperes ανά μονάδα επιφάνειας



## Ζώνη Τριών Φάσεων - The three phase zone

Η ζώνη επαφής όπου συναντώνται τα αντιδρώντα, ο ηλεκτρολύτης και ο καταλύτης καλείται:

Ζώνη τριών φάσεων - The three-phase zone

(στα SOFCs – όριο τριών φάσεων triple phase boundary TPB)



## Ζώνη Τριών Φάσεων - The three phase zone

Όσο μεγαλύτερη είναι η Ζώνη Τριών Φάσεων →  
τόσο μεγαλύτερη είναι η αποδοτικότητα του FC

Χρήση κόννεων μετάλλων με  $100 \text{ m}^2/\text{g}_{(\text{Pt})}$

Χρήση κόννεων άνθρακα με  $1000 \text{ m}^2/\text{g}_{(\text{C})}$

Ειδική περίπτωση σε fuel cells υψηλών θερμοκρασιών... εξαιτίας των  
μεγάλων θερμοκρασιών πυροσυσσωμάτωσης  
το TPB είναι πολύ σημαντικό...



# AFC - Alkaline fuel cells



# AFC - Alkaline fuel cells

- ❖ Υλικά ηλεκτροδίων
- ❖ Συλλέκτες ρεύματος
- ❖ Σχεδιασμός κελιού
  - Μονοπολικό – διπολικό
- ❖ Σχεδιασμός Συστήματος
  - Pressurized
- ❖ Συγκεκριμένα προβλήματα συστήματος (απομάκρυνση νερού και θερμότητας)

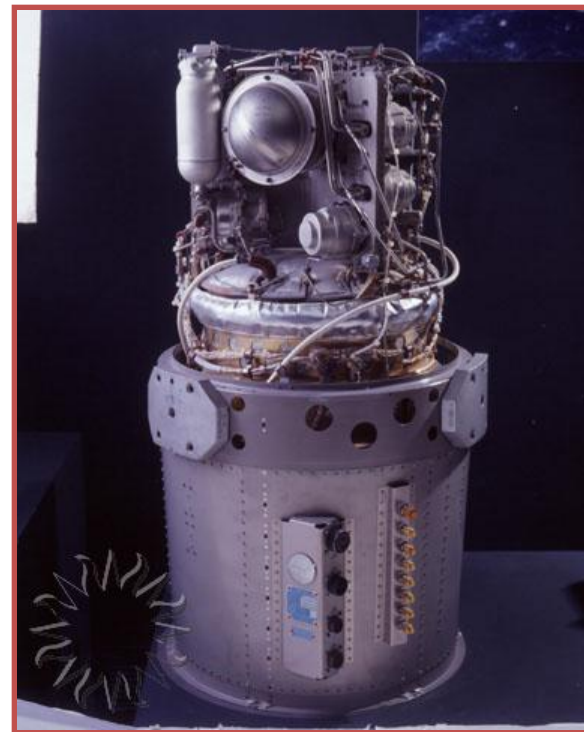
# Ιστορική ανασκόπηση

## Το πρώτο fuel cell υδρογόνου-οξυγόνου



Francis Thomas Bacon (1904 -1992)

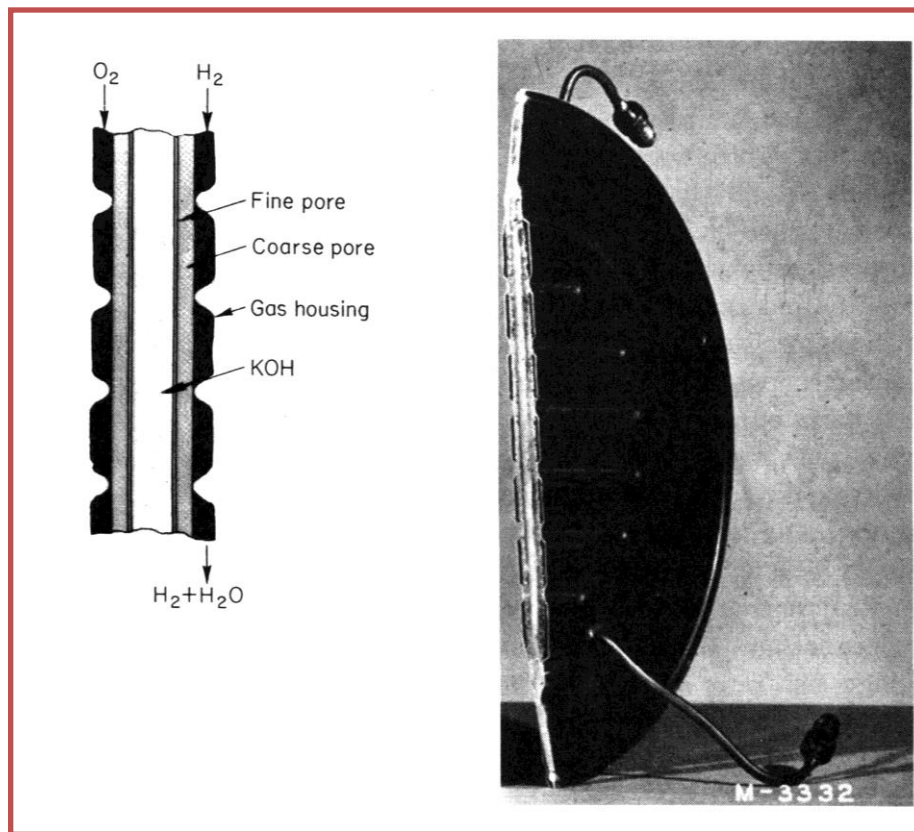
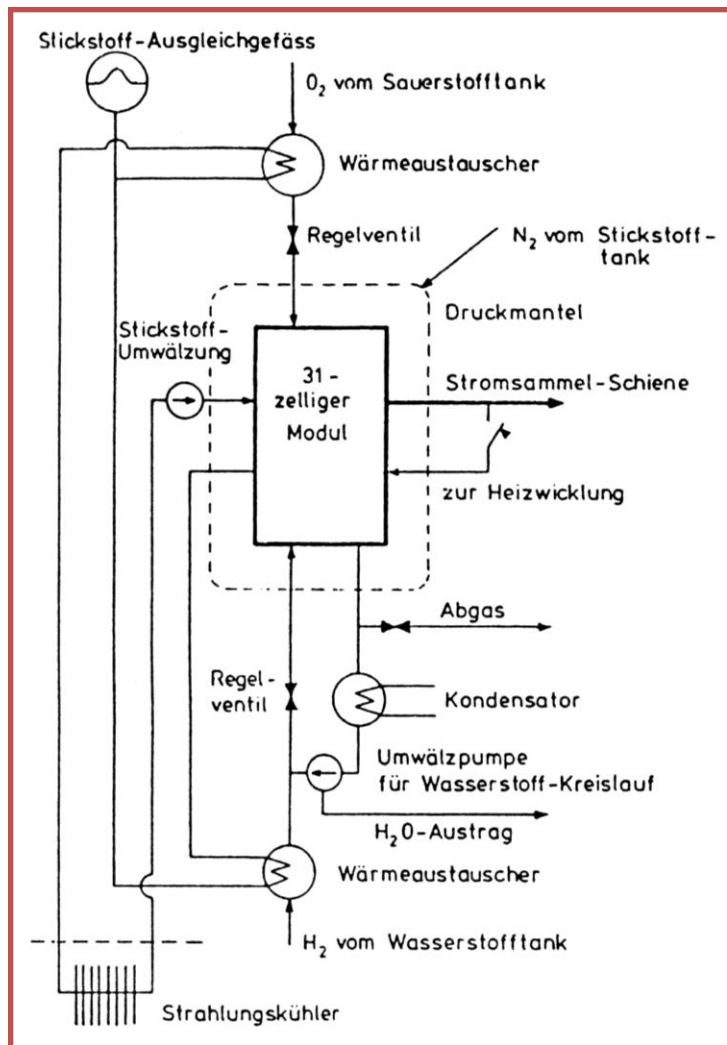
- 1959 first 5 kW fuel cell
- Alkaline fuel cell (AFC)



Fuel cell για το πρόγραμμα  
Απολλο, βασισμένο σε πατέντες  
του Bacon



# Ιστορική ανασκόπηση



Σχηματική άποψη κελιού που χρησιμοποιήθηκε στην αποστολή Apollo



# AFC - Alkaline fuel cells

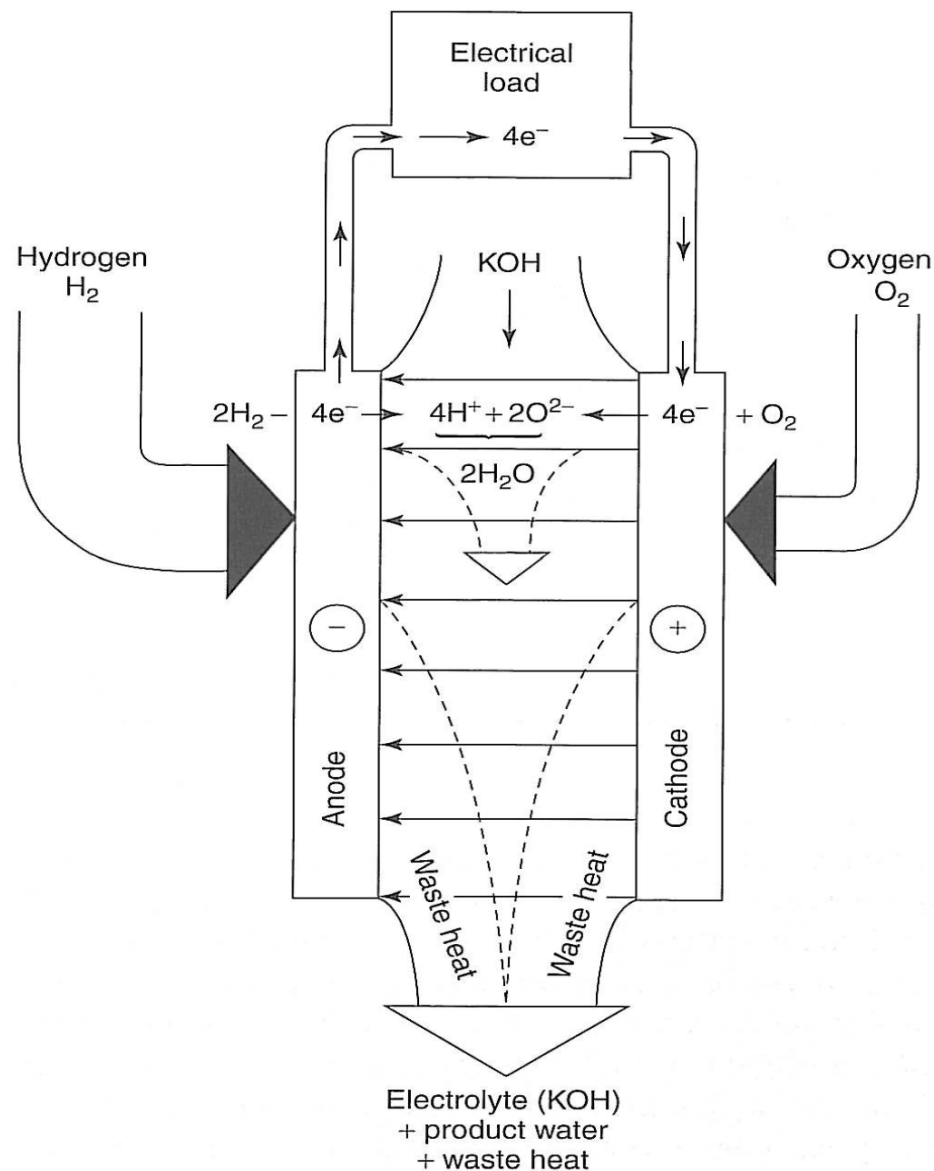
## Υλικά Ηλεκτροδίων

Ανάλογα με τη βασική δομή (μέταλλο ή άνθρακας), με τα συνδετικά (binders) και τα κορεσμένα (impregnation) υλικά τα οποία υπάρχουν στα ηλεκτρόδια

διαχωρίζονται σε

**Υδροφοβα** (άνθρακας) or

**Υδροφιλα** (μέταλλο)





# AFC - Alkaline fuel cells

## Υλικά Ηλεκτροδίων

### Υδρόφοβα

Σκόνη άνθρακα ενωμένη με πλαστικό (π.χ. PTFE)

Υδρόφιλη (μέταλλο) επιφάνεια



# AFC - Alkaline fuel cells

## Υλικά Ηλεκτροδίων

### Υδροφοβα

Σκόνη άνθρακα ενωμένη με πλαστικό (π.χ. PTFE)

### Οι σκόνες άνθρακα

είναι ελαφροβαρεις

έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια

είναι κατάλληλες για εναπόθεση πολύ ενεργών καταλυτών

εύκολο να παρασκευαστούν σε μεγάλες ποσότητες

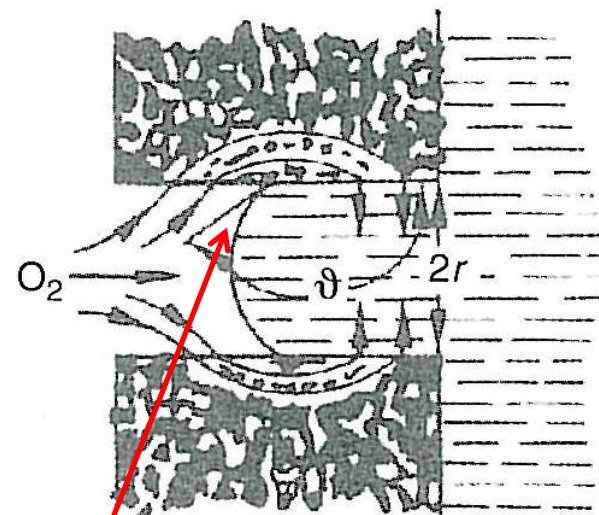
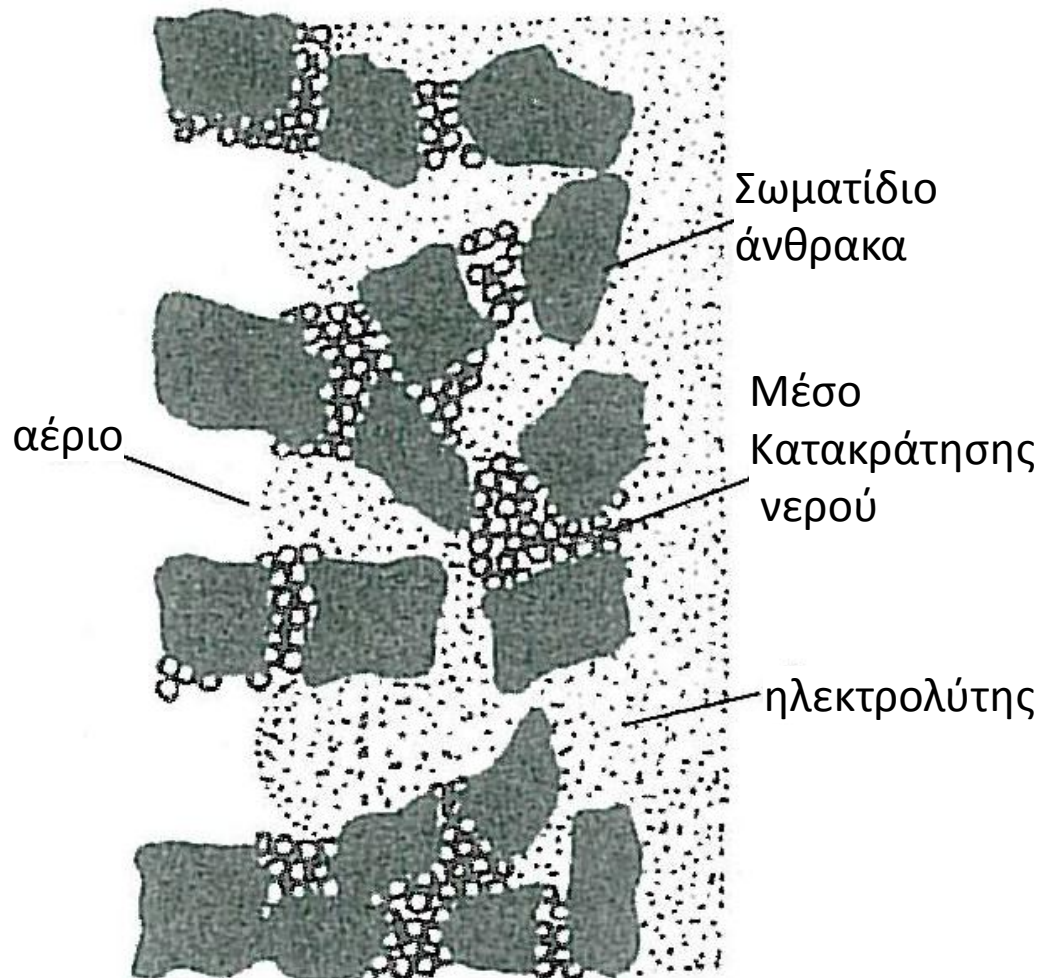
αλλά έχουν μικρότερη αγωγιμότητα από τα μεταλλικά ηλεκτρόδια

Για την αύξηση της αγωγιμότητάς τους μία επικάλυψη καλωδίου είναι

απαραίτητη σαν συλλέκτης ρεύματος σε μονοπολικό σχεδιασμό

Αλλιώς (χωρίς μεταλλική επικάλυψη) μόνο ο διπολικός σχεδιασμός είναι εφικτός

## Ηλεκτρόδια διάχυσης αερίων – Gas diffusion electrodes (GDE)



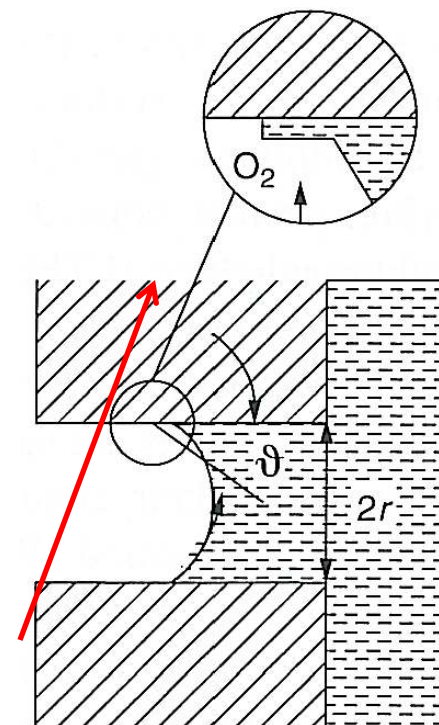
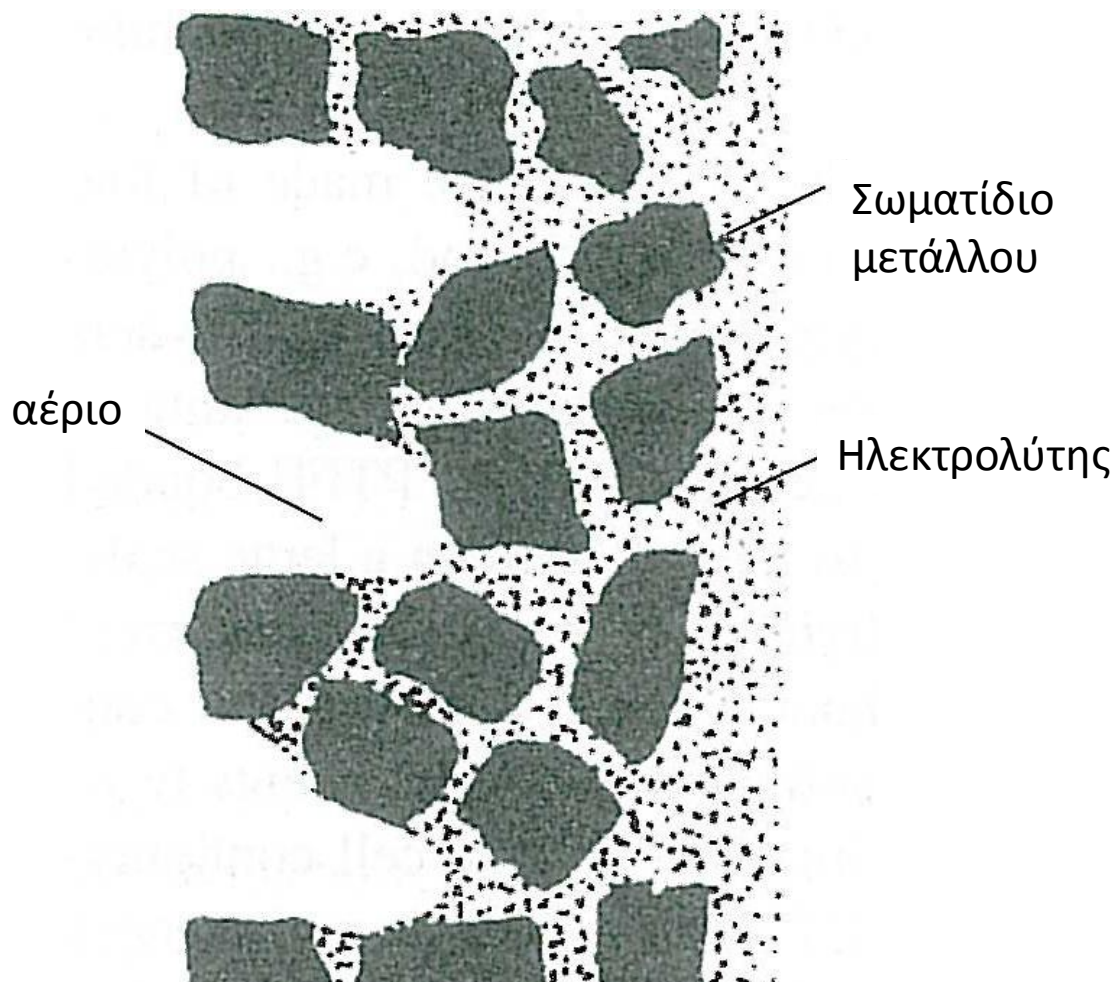
$\theta$  = γωνία επαφής  
του ηλεκτρολύτη με άνθρακα

Διαβροχή του ηλεκτροδίου

Τμήμα ενός διστρωματικού υδρόφοβου ηλεκτροδίου διάχυσης αερίου (PTFE bonded) GDE που αποτελείται από άνθρακα



## Ηλεκτρόδια διάχυσης αερίων – Gas diffusion electrodes (GDE)



$\theta$  = γωνία επαφής  
του ηλεκτρολύτη με άνθρακα

Διαβροχή του ηλεκτροδίου

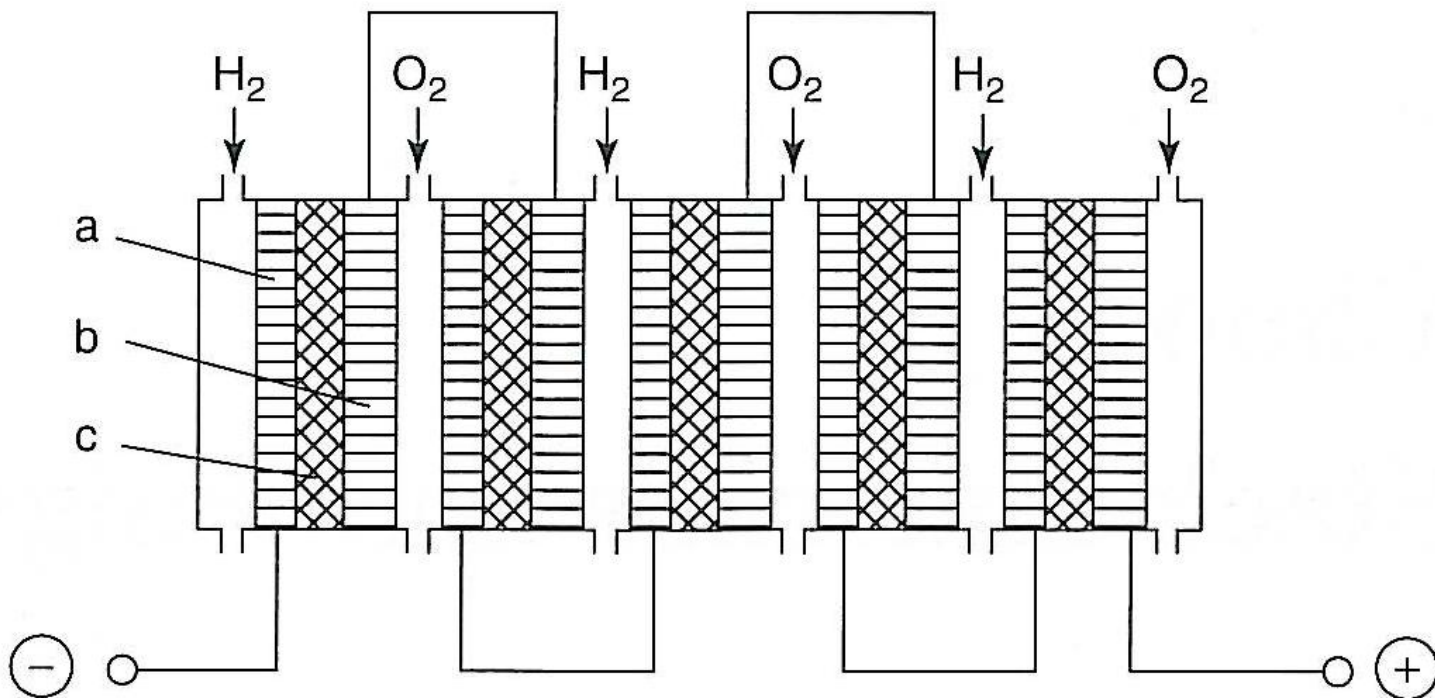
Μέρος ενός υδρόφιλου ηλεκτροδίου διάχυσης αερίου με σκόνη μετάλλου





## AFC - Alkaline fuel cells

Μονοπολική κατασκευή κελιού - Monopolar type of cell construction

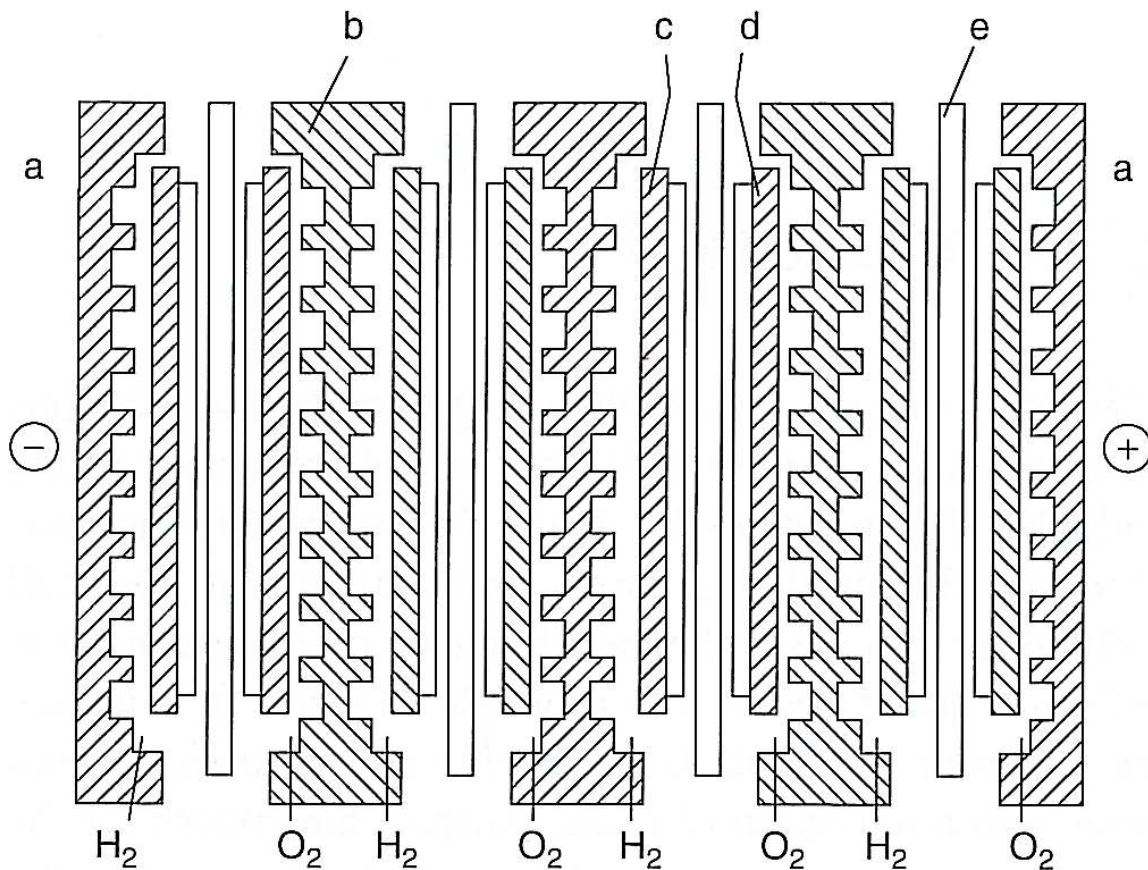


Δεν υπάρχει άμεση επαφή ανάμεσα στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων



# AFC - Alkaline fuel cells

Διπολική κατασκευή κελιού -Bipolar type of cell construction



Άμεση ηλεκτρική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων στη διπολική πλάκα



## AFC - Alkaline fuel cells

### Υλικά άνθρακα

- Κόνεις άνθρακα
  - γραφίτες, blacks
- Υποστρώματα άνθρακα
  - ίνες (fibers), felts, (υφάσματα) clothes



## AFC - Alkaline fuel cells

### Υλικά άνθρακα

- Σκόνες άνθρακα
  - Γραφίτες,
    - Δεν έχουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες ( $5-30 \text{ m}^2/\text{g}$ )
  - Carbon Blacks
    - Εύρος επιφάνειας BET  $25-2000 \text{ m}^2/\text{g}$
    - Ξεχωρίζουν από την ειδική επιφάνεια, μέγεθος σωματιδίων, προσρόφηση ελαίων, pH, ηλεκτρική ειδική αντίσταση, πυκνότητα και το μέγεθος μετατροπής σε γραφίτη
    - Επιφάνεια και ωμική αντίσταση εξαρτώνται από το βαθμό γραφίτοποίησης (graphitization degree -  $\rho = 0.001 - 1 \text{ } \Omega/\text{cm}$ )



# AFC - Alkaline fuel cells

## Carbon blacks

### ❖ Acetylene black

- ❖ ( $\Phi = 50 - 2000 \text{ \AA}$ ), υδρόφοβο  $\rightarrow$  ιδανικό για GDL

### ❖ Vulcan XC-72R

- ❖ extra αγωγίμο furnace black
- ❖ Standard υλικά για πολλά έτη
- ❖ Μαύρες πέρλες 2000
- ❖ Υψηλά αγωγίμο furnace black σε μορφή δισκίου
- ❖ Υψηλά αγωγίμο φαινομενικά σε υψηλότερη  $T \rightarrow$  **High Temperature (HT) εφαρμογές**
- ❖ Ενισχυμένη απόδοση και διάρκεια over Vulcan σε ενεργά στρώματα ηλεκτροδίων διάχυσης αερίου (GDEs) για AFCs



## AFC - Alkaline fuel cells

### Υφάσματα άνθρακα

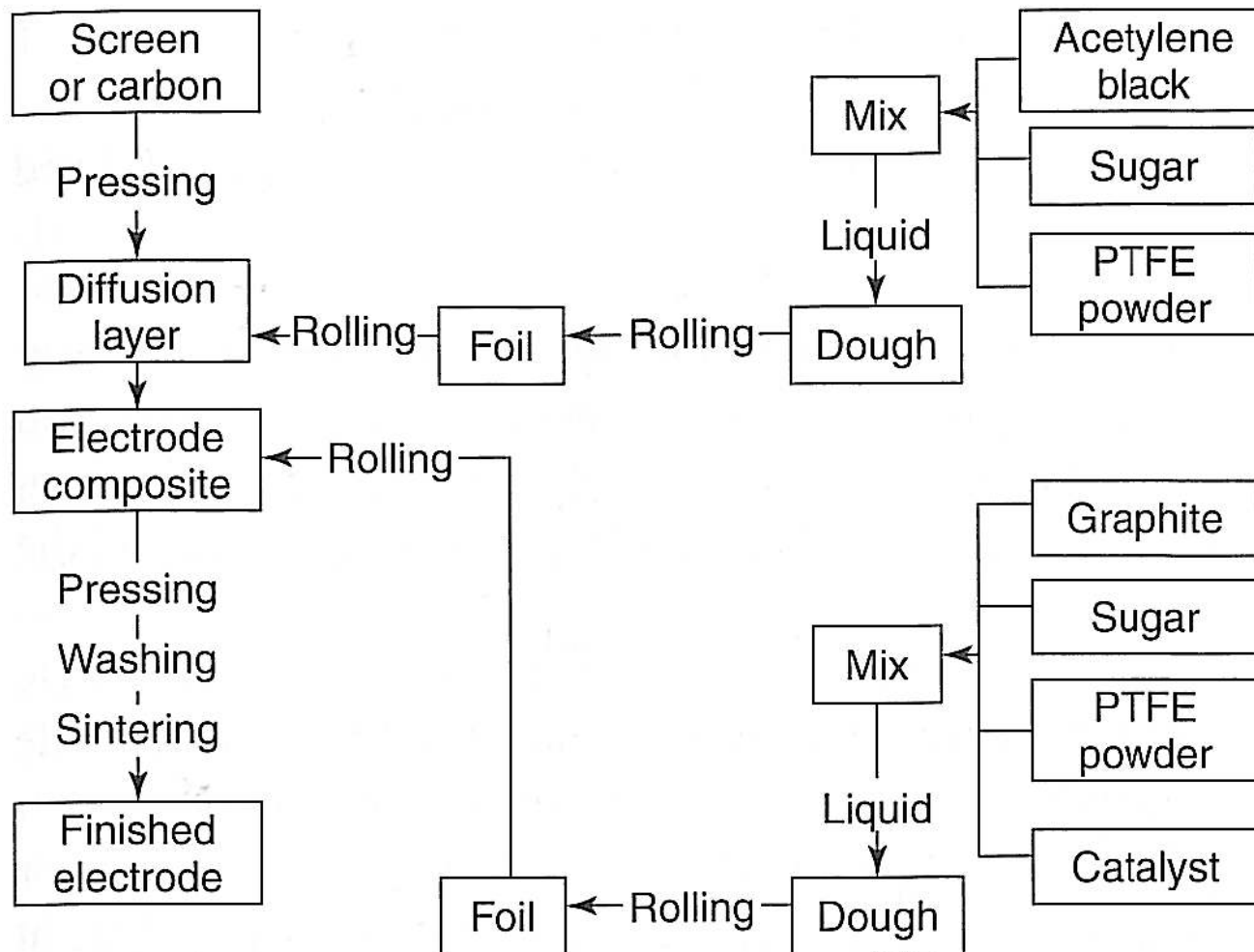
- Υποστρώματα άνθρακα
  - Ίνες (fibers), felts, υφάσματα (clothes)
- Τα υποστρώματα είναι τύπου Teflon<sup>®</sup> πριν την εφαρμογή επιπλέον στρωμάτων
- Ειδικά κατασκευασμένα για χρήση σε fuel cells
  - π.χ. SGL άνθρακας παράγει μόνο GDLs





# AFC - Alkaline fuel cells

## Βήματα παραγωγής ηλεκτροδίων

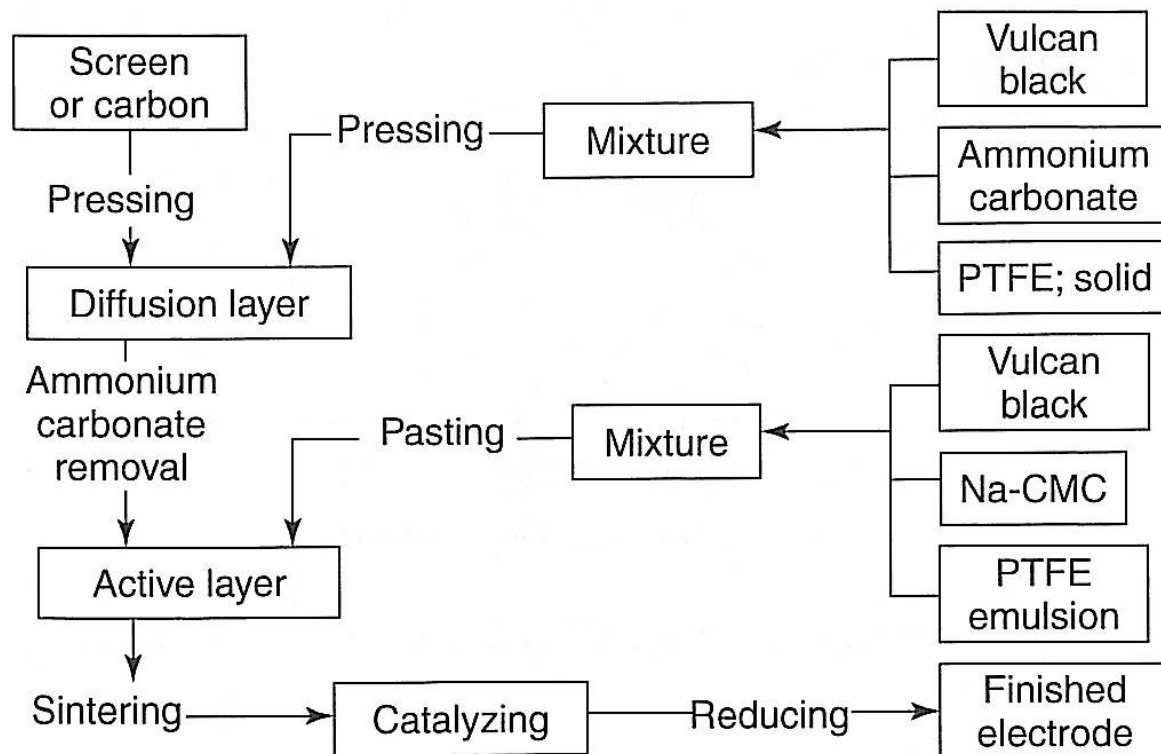


Βήματα παραγωγής για την κατασκευή διπλού στρώματος ηλεκτροδίων άνθρακα χρησιμοποιώντας PTFE σαν σκόνη



## AFC - Alkaline fuel cells

### Βήματα παραγωγής ηλεκτροδίων



Βήματα παραγωγής για την κατασκευή διπλού στρώματος ηλεκτροδίων άνθρακα χρησιμοποιώντας PTFE σαν σκόνη και σε υδατικό εναιώρημα



# AFC - Alkaline fuel cells

## Σχεδιασμός κελιού - Cell design

Έχουν παρουσιαστεί διαφορετικοί σχεδιασμοί

Σχεδιασμός VARTA

Σχεδιασμός SIEMENS



# AFC - Alkaline fuel cells

## Σχεδιασμός κελιού - Cell design

Κελιά VARTA (1960s) 150x150x210 mm<sup>3</sup>

Πολυστρωματιό DSK (double skeleton) ηλεκτρόδιο και κινητός ηλεκτρολύτης

Raney Nickel (RN = Ni:Al = 1:1) σαν ανοδικός καταλύτης

→ λεπτόκοκκη σκόνη RN αναμιγμένη με σκόνη Carbonyl Nickel και πυροσυσσωματωμένη σε πλάκες (3000 bar, 700 °C).

→ Σε επαφή με 30% KOH → διαλελυμένο Al → υψηλό πορώδες, ενεργό Ni

→ εμπεδωμένο σε υποστηρίζων σκελετό από ελατό καθαρό Carbonyl Nickel

→ Στη μεριά της καθόδου → silver σαν καταλύτης

Το κελί λειτουργεί στους: 80 °C μέση T ηλεκτρολύτη  
2.0 bar H<sub>2</sub> pressure (absolute)  
2.0 bar, O<sub>2</sub> pressure (absolute)



Απόδοση

0.8 V

80 mA/cm<sup>2</sup>



# AFC - Alkaline fuel cells

## Σχεδιασμός κελιού - Cell design

Κελιά SIEMENS (1960s) 245x245 (340 mm<sup>3</sup> ενεργή επιφάνεια)

Bounded υποστηριζόμενα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούν

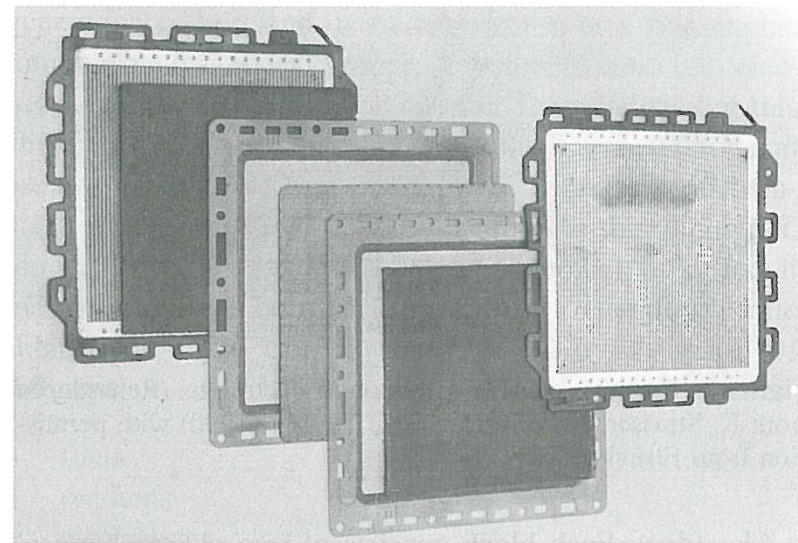
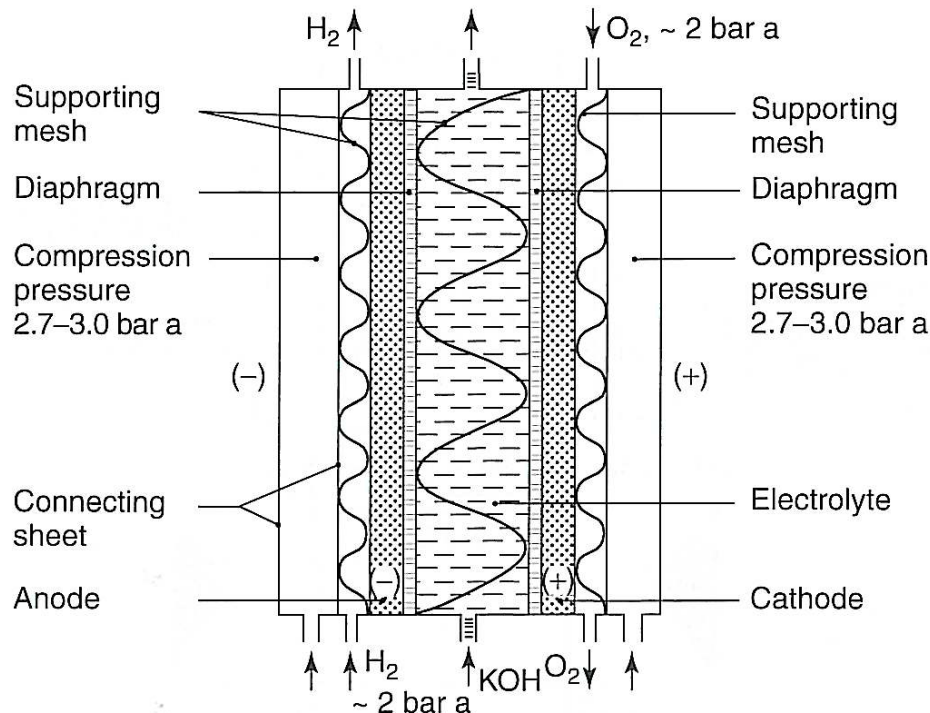
Raney Nickel σαν καταλυτική άνοδος → later doped με 2% Τιτάνιο (Ti)

Στη μεριά της καθόδου → silver doped με Nickel, Bismuth  
και Titanium σαν καταλύτες

- δύο διαφράγματα που κατασκευάστηκαν από ακατέργαστα φύλλα άσβεστου χωρίζουν τα αέρια αντιδρώντα από τον υγρό ηλεκτρολύτη
- ο υγρός ηλεκτρολύτης κυκλοφορεί για να απομακρύνει τη θερμότητα και το παραγόμενο νερό
- ένα υποστηρίζον πλέγμα Ni ανάμεσα από τα διαφράγματα διευκολύνει τη ροή του ηλεκτρολύτη και την απομάκρυνση των αερίων φυσαλίδων εξαιτίας της ειδικής κατασκευής του
- τα ηλεκτρόδια είναι συνδεδεμένα στον ηλεκτρολύτη και στη μεριά συλλογής ρεύματος πιέζοντας ισοστατικά, παράγοντας κελιά με επιθυμητή, αναπαραγόμενη εσωτερική αντίσταση
- για τη σύνδεση κελιών σε σειρά, μεταλλικά πεπεισμένα φύλλα οξυγονοκολλούνται κατά μήκος των εξωτερικών άκρων

# AFC - Alkaline fuel cells

## Σχεδιασμός κελιού - Cell design



Το κελί λειτουργεί στους: 80 °C μέση Τ ηλεκτρολύτη  
 2.3 bar  $H_2$  pressure (absolute)  
 2.1 bar,  $O_2$  pressure (absolute)  
 7 M KOH συγκέντρωση ηλεκτρολύτη  
 2.7 – 3 bar πίεση επαφής

Απόδοση

0.8 V

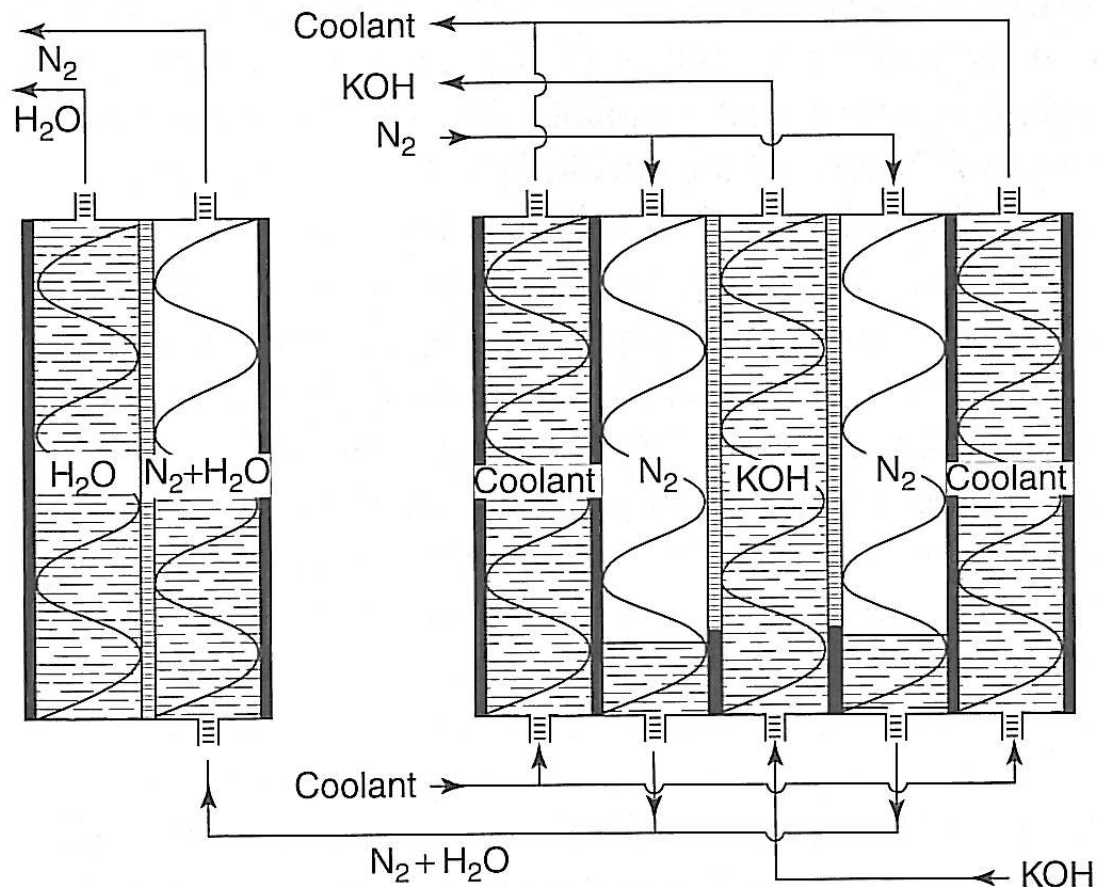
400 mA/cm<sup>2</sup>





# AFC - Alkaline fuel cells

## Λειτουργία μοντέλου – model operation



Λειτουργία του συστήματος απομάκρυνσης  
θερμότητας και νερού

# AFC - Alkaline fuel cells

## Λειτουργία μοντέλου – model operation

Ένα μοντέλο fuel cell αποτελεί μέρος ενός συστήματος παροχής ενέργειας το οποίο περιέχει το δοχείο αποθήκευσης των αντιδρώντων και αναπαριστά ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας

Αποτελείται από:

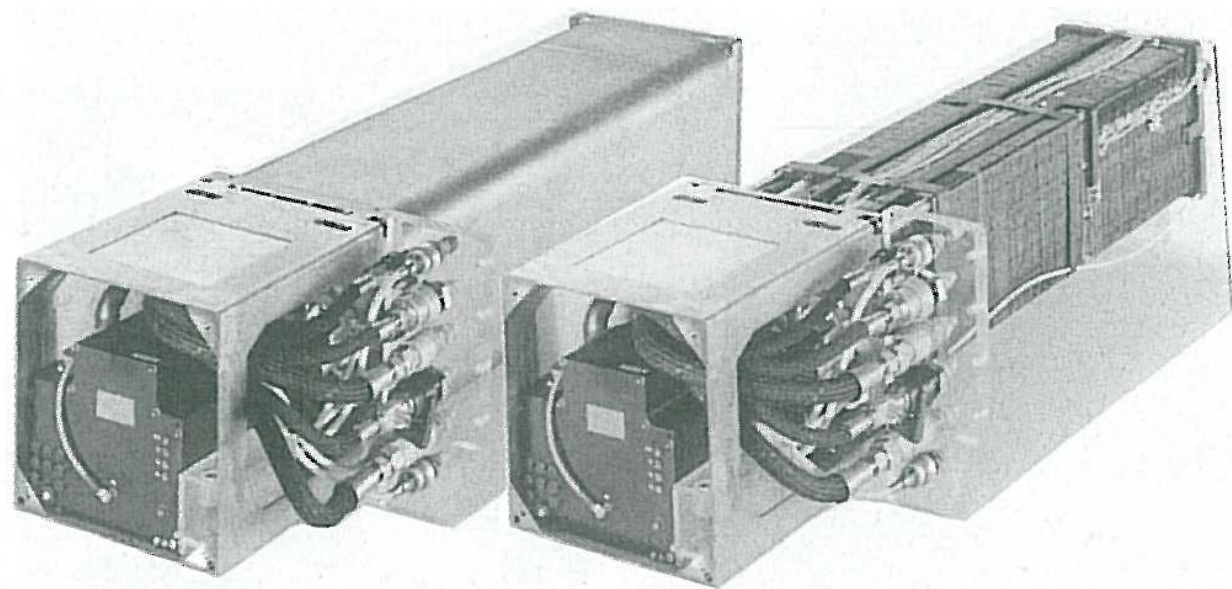
- ❖ Παροχή και αποθήκευση  $H_2$
- ❖ Παροχή και αποθήκευση  $O_2$
- ❖ Συσκευή για απομάκρυνση
  - περιττού νερού
  - νερού αντίδρασης
  - υπόλοιπων αερίων
- ❖ Ηλεκτρική συσκευή για
  - έλεγχο (controlling)
  - παρακολούθηση (monitoring)
  - μέτρηση (measuring)
- ❖ Το ηλεκτρικό μοντέλο είναι συνδεδεμένο στο σύστημα με
  - ένα ηλεκτρικό interface
  - ένα interface παροχής



3.4 kW FC μοντέλο (1984)

# AFC - Alkaline fuel cells

## Σχεδιασμός μοντέλου – model design



6 kW FC μοντέλο με και χωρίς το δοχείο πίεσης (1987)

Το μοντέλο λειτουργεί στους:

80 °C μέση T ηλεκτρολύτη  
2.3 bar H<sub>2</sub> pressure (absolute)  
2.1 bar, O<sub>2</sub> pressure (absolute)  
7 M KOH συγκέντρωση ηλεκτρολύτη  
2.7 – 3 bar πίεση επαφής (absolute; N<sub>2</sub>)



# AFC - Alkaline fuel cells

## Λειτουργία μοντέλου – model operation

Ένα μοντέλο είναι ένας μετατροπέας ενέργειας → όταν βρίσκεται εκτός λειτουργίας  
→ μηδενική τάση

Ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας →

Reaches the voltage dictated by the drawn current μέσα σε 5s από την αρχή  
λειτουργίας του

15 min για τη θέρμανσή του (με τη δική του αποβολή θερμότητας) → 48 V

Στην εκκίνησή του → 4 L μείγματος αερίων τροφοδοτούνται στο σύστημα  
παραμένοντων αερίων (residual gas system)

Στον τερματισμό λειτουργίας του

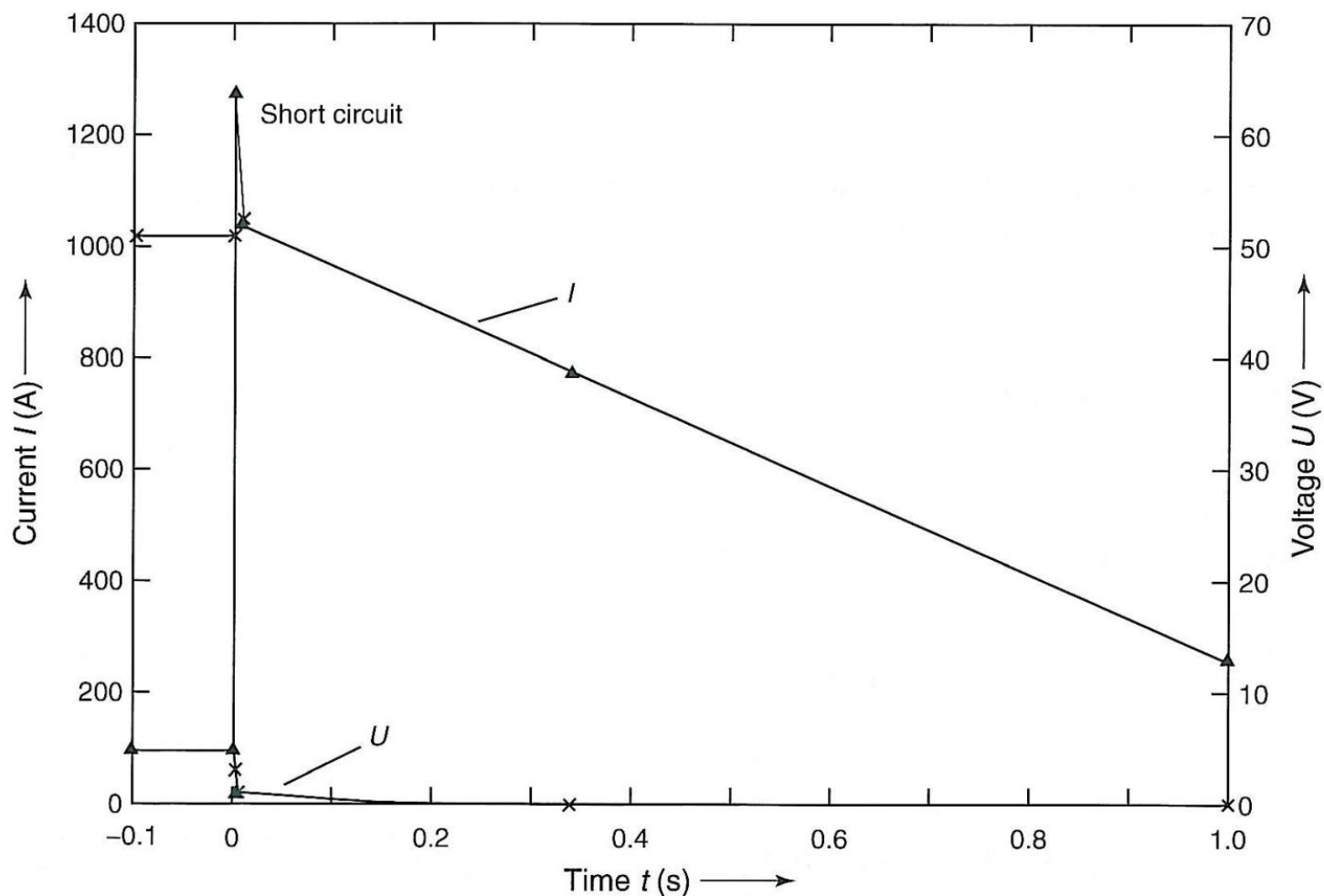
→ Παροχή  $O_2$

→ ca. 10 L αέριο μείγμα ( $H_2/O_2$ ) τροφοδοτείται στο residual gas system



## AFC - Alkaline fuel cells

### Λειτουργία μοντέλου – model operation

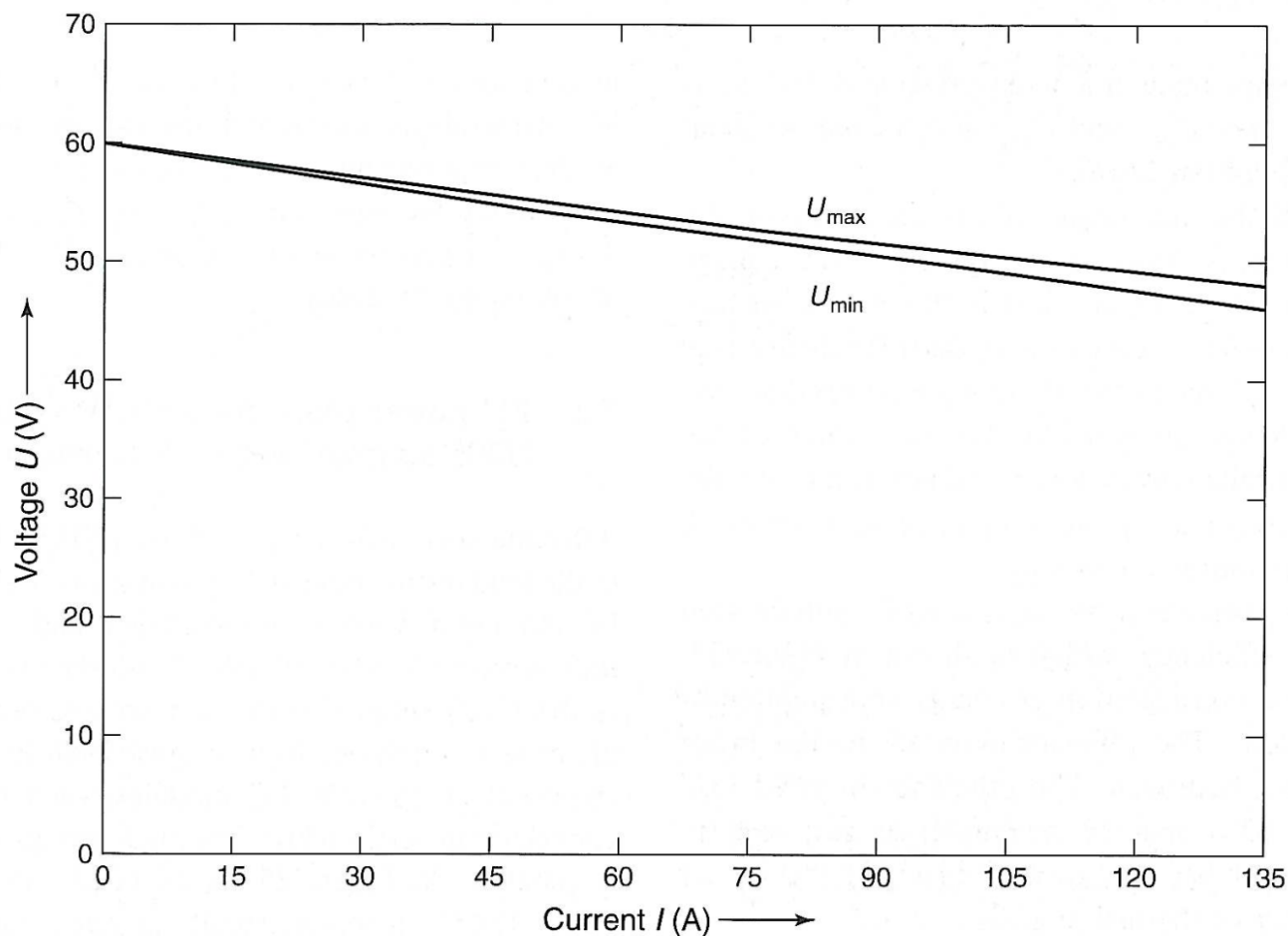


**Figure 19.** Short circuit behavior starting from 100 A at operating conditions of the FC module. (Reproduced from K. Strasser, *J. Power Sources*, **29**, 149 (1990) with permission from Elsevier Science.)



## AFC - Alkaline fuel cells

### Λειτουργία μοντέλου – model operation



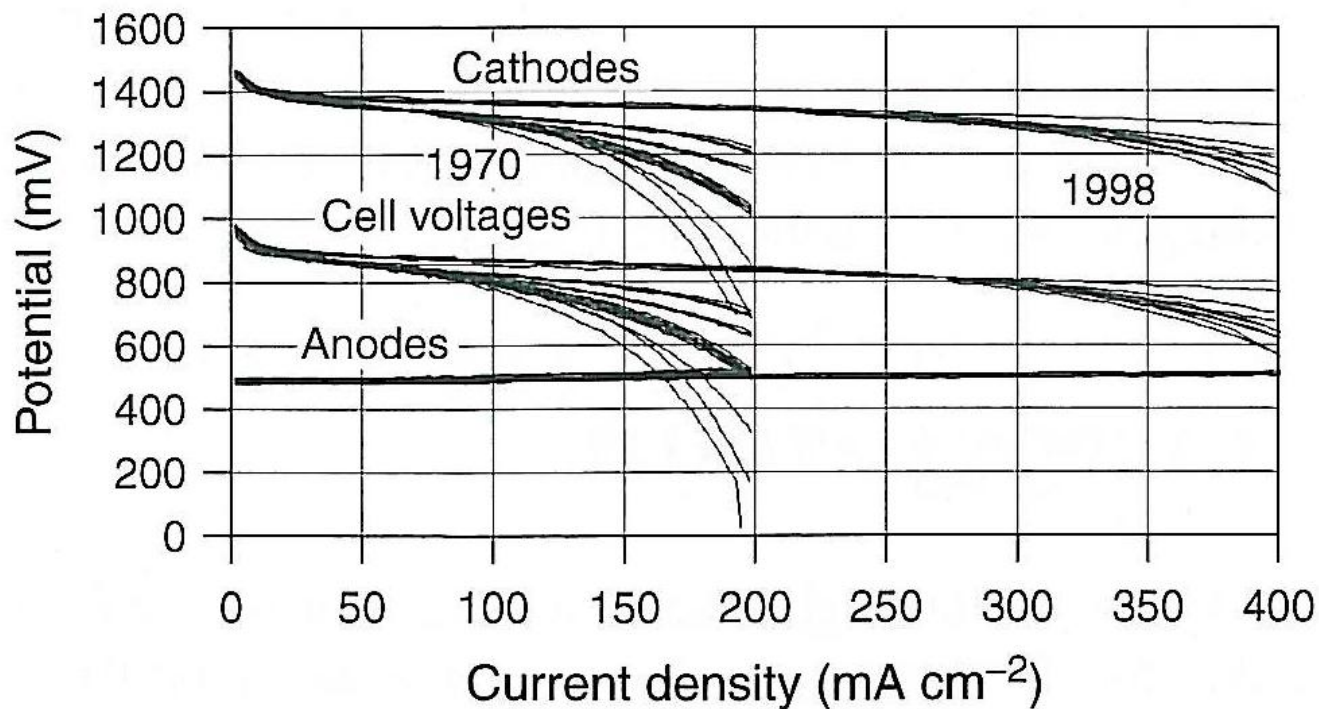
**Figure 20.** Current voltage characteristic of the FC module (60 cells; each 340 cm<sup>2</sup> active area; catalyst: Raney nickel and doped silver) at rated conditions, after 100 h continuous operation. (Reproduced from K. Strasser, *J. Power Sources*, **29**, 149 (1990) with permission from Elsevier Science.)





# AFC - Alkaline fuel cells

## Βελτίωση απόδοσης - Performance improvement



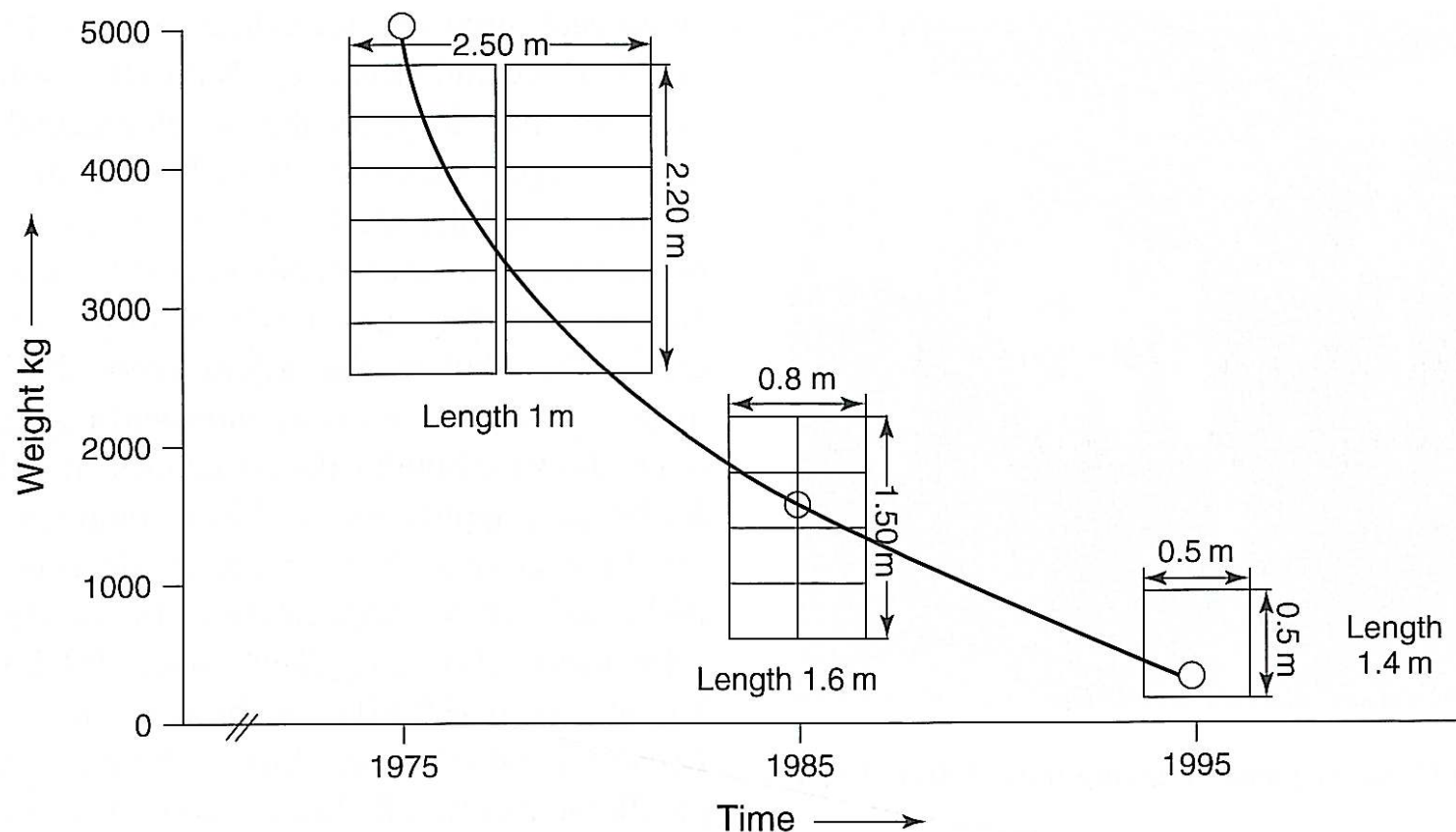
5x υψηλότερη  
πυκνότητα ρεύματος

Παλιά κάθοδος: 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>  
Νέα κάθοδος : 0.5 mg Pt/cm<sup>2</sup> (50% μείωση)

και τα δύο στον αέρα ( $\lambda=3$ ), 75 °C, 9N KOH



## AFC - Alkaline fuel cells



Αύξηση του όγκου και απόδοση συγκεκριμένου βάρους



# Phosphoric Acid Fuel Cell

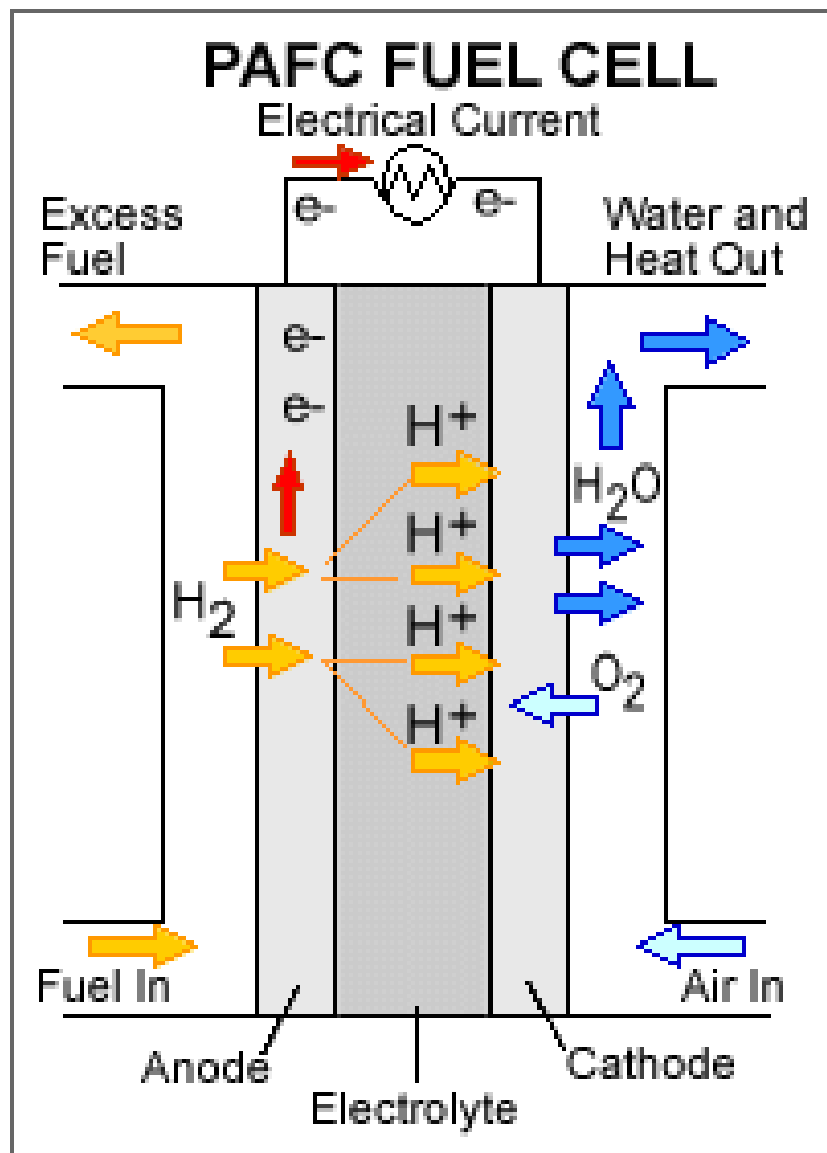
PAFC



# Οργανόγραμμα

- ❖ PAFC
  - ❖ Αρχές λειτουργίας
  - ❖ Σχεδιασμός κελιού
  - ❖ Υλικά
  - ❖ Μοντέλα

## PAFC



Χρήση  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ως ηλεκτρολύτη  
 $\text{H}_2$  ως καύσιμο  
 $\text{O}_2$  ως οξειδωτικό



## PAFC

- Η περίπτωση του PAFC είναι κατά κάποιο τρόπο συγκεκριμένη εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζονται κατά τη λειτουργία...!!
- Έτσι θα ξεκινήσουμε με τα συστήματα και έπειτα θα εξετάσουμε τα υλικά των συστατικών...





## PAFC

### Κελιά και συστήματα Φωσφορικού οξέος Phosphoric acid fuel cells and systems

- Η πρώτη γενιά των PAFCs αποτελούταν από:
  - Ηλεκτρολυτική μήτρα κατασκευασμένη από φαινολικές ίνες
  - Καταλύτες από metal blacks με ποσοστό ευγενών μετάλλων περίπου  $6 \text{ mg/cm}^2$ 
    - Ο ανοδικός καταλύτης ήταν κράμα  $\text{Pt/Rh/Ni/WO}_3$
    - Ο καθοδικός καταλύτης ήταν Pt
  - Το υπόστρωμα των ηλεκτροδίων ήταν κατασκευασμένο από φύλλο άνθρακα αδιαβροχοποιημένο με Teflon<sup>®</sup>
  - Η διπολική πλάκα διαχωρισμού Bipolar ήταν χυτευμένη από συμπολυμερές γραφίτη-πολυβουταδιενίου
  - Το ψυκτικό ήταν νερό  $\rightarrow$  θερμοκρασία κελιού  $T = 135^\circ\text{C} \rightarrow$  αυτόνομη παραγωγή ατμού απαιτούνταν για το σύστημα



## Κελιά και συστήματα Φωσφορικού οξέος Phosphoric acid fuel cells and systems

### Δεύτερη γενιά των PAFCs:

- Απώλειες οξέος εξαιτίας προσρόφησης από τις διπολικές πολυμερικές γραφιτικές πλάκες διαχωρισμού
  - Η πρώτη γενιά είχε έναν ανεπαρκή κατάλογο οξέων → καμία αναπλήρωση των απωλειών οξέος

### - ΝΕΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΚΕΛΙΟΥ

- Αντικατάσταση των αδιάβροχων υποστρωμάτων του ηλεκτροδίου από ένα υδρόφιλο ηλεκτρόδιο
- Νέα διαχωριστική πλάκα άνθρακα-άνθρακα με μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση και χαμηλότερη προσρόφηση οξέος
- $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Ακόμα απώλειες οξέος.....**



## PAFC

### Κελιά και συστήματα Φωσφορικού οξέος Phosphoric acid fuel cells and systems

#### Τρίτη γενιά των PAFCs:

- Οι απώλειες των οξέων είναι ανάλογη της θερμοκρασίας στην έξοδο του κελιού

- Μείωση της  $T$  κατά  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  μειώνει την απώλεια οξέος κατά 2 !!

**Λύση →**

Ζώνη συμπύκνωσης οξέος : τμήμα του κελιού χωρίς καταλύτη → χαμηλότερη  $T$  !!

- Ενεργή περιοχή  $T = 195 - 205\text{ }^{\circ}\text{C}$   
Ζώνη εξόδου  $T = 160-180\text{ }^{\circ}\text{C}$



## PAFC

- **Συμπέρασμα**
  - Τα συστήματα PAFC παρουσιάζουν (μεταξύ άλλων) κυρίως προβλήματα με την εξάτμιση του ηλεκτρολύτη



## PAFC

- Τώρα ας δούμε τα συστατικά ενός κελιού PAFC



## Μήτρα ηλεκτρολύτη – electrolyte matrix

- Είναι σπογγώδης
  - Παρόμοια με ίδια μήτρα στο διαχωρισμό μπαταριών
- Οι λειτουργίες της είναι:
  - Κατακράτηση του οξέος
  - Επιτρέπει στα ιόντα  $H^+$  (ενυδατωμένα) να περάσουν από την άνοδο στην κάθοδο
  - Αποτρέπει την ηλεκτρονική ταξινόμηση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια
  - Αποτρέπει το υδρογόνο να αναμειχτεί με τον αέρα κατά μήκος του κελιού
- Απαιτούμενες ιδιότητες
  - Λεπτή και πορώδης για την μείωση της ιοντικής πόλωσης του κελιού
  - Διαβρέξιμη στο φωσφορικό οξύ
  - Το μέγεθος πόρων πρέπει να είναι μικρότερο από αυτό της δεξαμενής του οξέως → παραμένει γεμάτη εξαιτίας τριχοειδών φαινομένων
  - Υλικό με αντοχή σε θερμό φωσφορικό οξύ
  - Μη παραγωγή δηλητηρίων του καταλύτη





## PAFC

### Υποστρώματα ηλεκτροδίων – electrode substrates

- Υποστρώματα PAFC

- Πρώτα στρώματα ηλεκτροδίων διάχυσης (GDL)

- Μεταλλικές επιφάνειες (κυρίως Ταντάλιο → ανθεκτικό στο  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- Πυρολυτικά επικαλυμμένα με άνθρακα φύλλα άνθρακα
- Υαλόμορφα με δεσμούς άνθρακα φύλλα άνθρακα  
→ κατεργασία για αδιαβροχοποίηση ή διαβροχή σε φωσφορικό οξύ



## PAFC

### Υποστρώματα ηλεκτροδίων – electrode substrates

- Παροχή μηχανικής υποστήριξης για ηλεκτροκαταλύτες
- Επιτρέπουν τη διάχυση των αερίων οξυγόνου και υδρογόνου από το σώμα των κυρίων ατμών στο χώρο αντιδράσεων
- Απομάκρυνση του παραγόμενου νερού που σχηματίζεται μέσα στο στρώμα του καταλύτη
- Μεταφορά θερμότητας και ηλεκτρονίων μέσω των κελιών
- Διατήρηση σταθερής πίεσης επαφής ανάμεσα στο στρώμα του καταλύτη και της μήτρας η οποία περιέχει τον ηλεκτρολύτη



## PAFC

### Μήτρα ηλεκτρολύτη – electrolyte matrix

- Πρώιμα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί :
  - Teflon με ειδικά κατεργασμένη επιφάνεια για να είναι διαβρέξιμη
    - Γρήγορη κατεργασία αποσάθρωσης επιφάνειας
  - Αρκετές οργανικές ίνες έχουν αναπτυχθεί
    - Phenolics (Φαινολικές)
    - Polyetherketones (πολυαιθεροκετόνες) (PEK)
    - Polybenzimidazol (PBI) !!! (σήμερα χρησιμοποιούνται σε HT-PEMs)
- Όλες έχουν εμποτιστεί με φωσφορικό οξύ
- SiC με 5 % PTFE σαν συνδετικό καταλύτη (1970)



## PAFC

### Διαχωριστικές πλάκες – Separator plates

- Μοιάζει να είναι το πιο απλό συστατικό του κελιού!! Αλλά είναι το πιο επιρρεπές στη δυσκολία κατασκευής ... εξαιτίας του γεγονότος ότι παρέχει διάφορες λειτουργίες:
  - Εμποδίζει τη μείξη του οξειδωτικού με το καύσιμο
  - Μηδενική διαπερατότητα μέσω των πλακών → καμία μεταφορά οξέος
  - Μηδενικό ανοιχτό πορώδες για αποφυγή πρόσφησης ηλεκτρολύτη
  - Αγωγή θερμότητας και ηλεκτρονίων
  - Μηχανική υποστήριξη άλλων συστατικών του κελιού
- Επίπεδα φύλλα με πάχος 0.5 – 1 mm



## PAFC

### Πλάκες δεξαμενής ηλεκτρολύτη - Electrolyte reservoir plates

- Κύρια λειτουργία τους είναι η αποθήκευση του ηλεκτρολύτη
- Πρέπει να διευκολύνει τις αλλαγές στον όγκο του ηλεκτρολύτη που οφείλονται σε αλλαγές στη θερμοκρασία στην πίεση των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία δρόσου
- Παροχή ηλεκτρολύτη μετά από απώλειες εξαιτίας εξάτμισης



## PAFC

### Πλάκες δεξαμενής ηλεκτρολύτη - Electrolyte reservoir plates

- Οι διαχωριστικές πλάκες αρχικά είχαν κατασκευαστεί από σύνθετα γραφίτη-πολυμερούς
- Πολλά πολυμερή έχουν αποτιμηθεί:
  - Phenolic polyvinylidenefluoride (PVDF)
  - Polyetherketone (PEK) and PEEK
  - Polyethersulfone (PES)
  - Polybenzimidazol (PBI)
  - Polyetherimide (PEI)
  - Perfluoroalkoxy (PFA)....

Σε σειρά αυξανόμενης αντίστασης στη διάβρωση



## PAFC

...Τα προβλήματα διάβρωσης των πλακών που βασίζονται σε πολυμερή οδήγησε στην ανάπτυξη των...

Διαχωριστικών πλακών γραφίτη-πολυμερούς →

- καλούπι συνθετικής ρητίνης γραφίτη-φαινόλης
- ανθρακοποίηση του συνθέτου σε ατμόσφαιρα  $N_2$  στους  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $2\text{-}4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ )
- Μετατροπή του 50% της φαινολικής ρητίνης σε υαλοάνθρακα





## PAFC

Υπάρχει ένα ακόμη μεγάλο θέμα...

- Η θερμοκρασία τήξης του  $\text{H}_3\text{PO}_4$  !!

Στερεοποιείται ανάμεσα στους 27 και 40 °C !!

→ προβλήματα με αυτόνομη εκκίνηση του συστήματος χωρίς εξωτερικούς παροχείς θερμότητας !!!



## Χρ. Αργυρούσης - Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών





PEM fuel cells

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

PEM FC

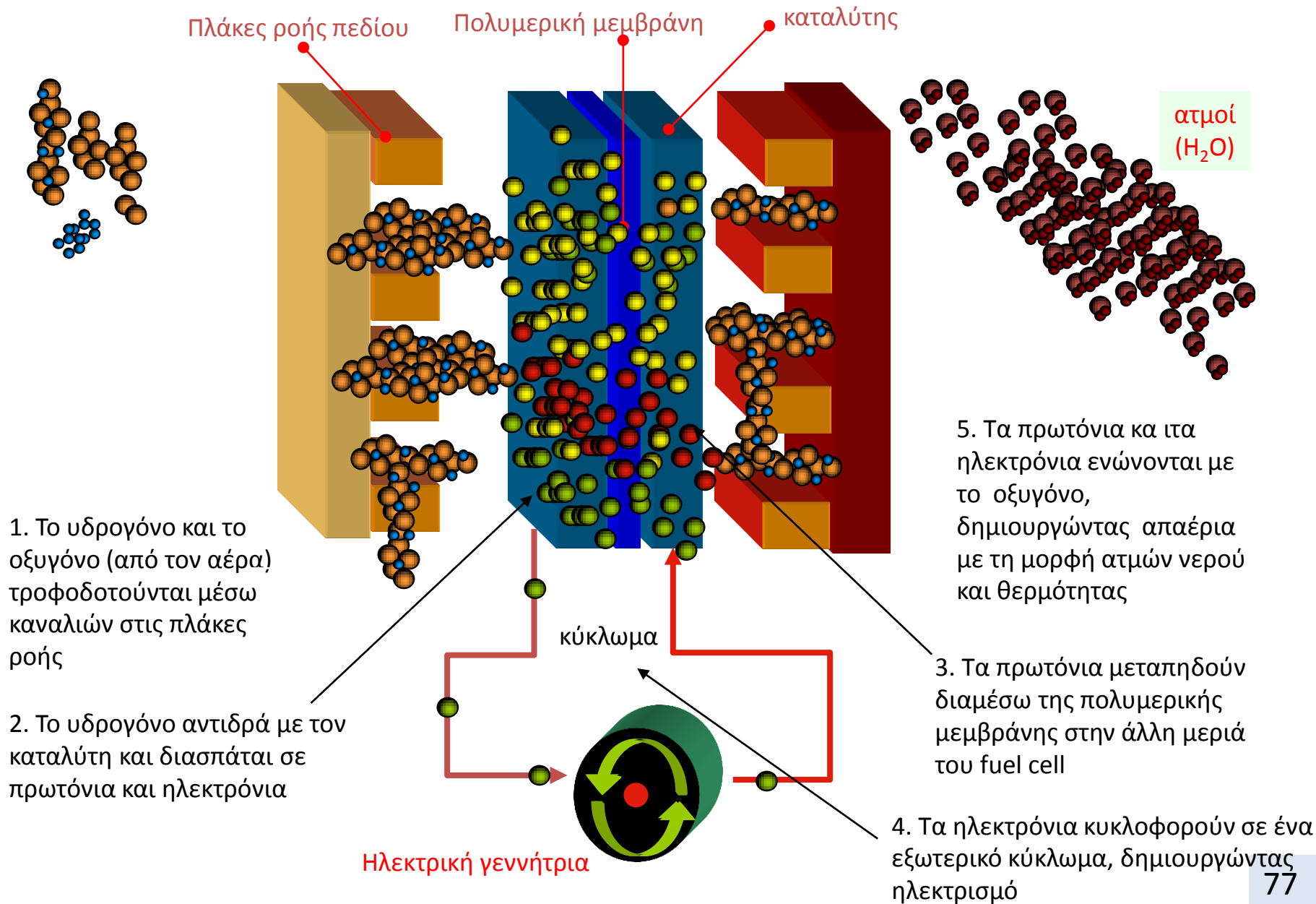


## PEM fuel cells

- Διπολικές πλάκες - Bipolar plates (BP)
  - Βασικά θέματα διάβρωση υλικών, απόδοση και ανθεκτικότητα, μεταλλικές BP και επικαλύψεις, γραφιτικές BP, σχεδιασμός πεδίου ροής
- Μεμβράνες (Membranes)
  - Nafion, σύνθετα, μεμβράνες υδρογονανθράκων, μεμβράνες ΥΘ, αμόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες
  - Τροποποίηση μεμβρανών (cross linking, grafting, block co-polymers)
- Ηλεκτροκαταλύτες
- ΜΕΑ
  - Υλικά διάχυσης, επικαλυμμένες σύνθετες μεμβράνες,

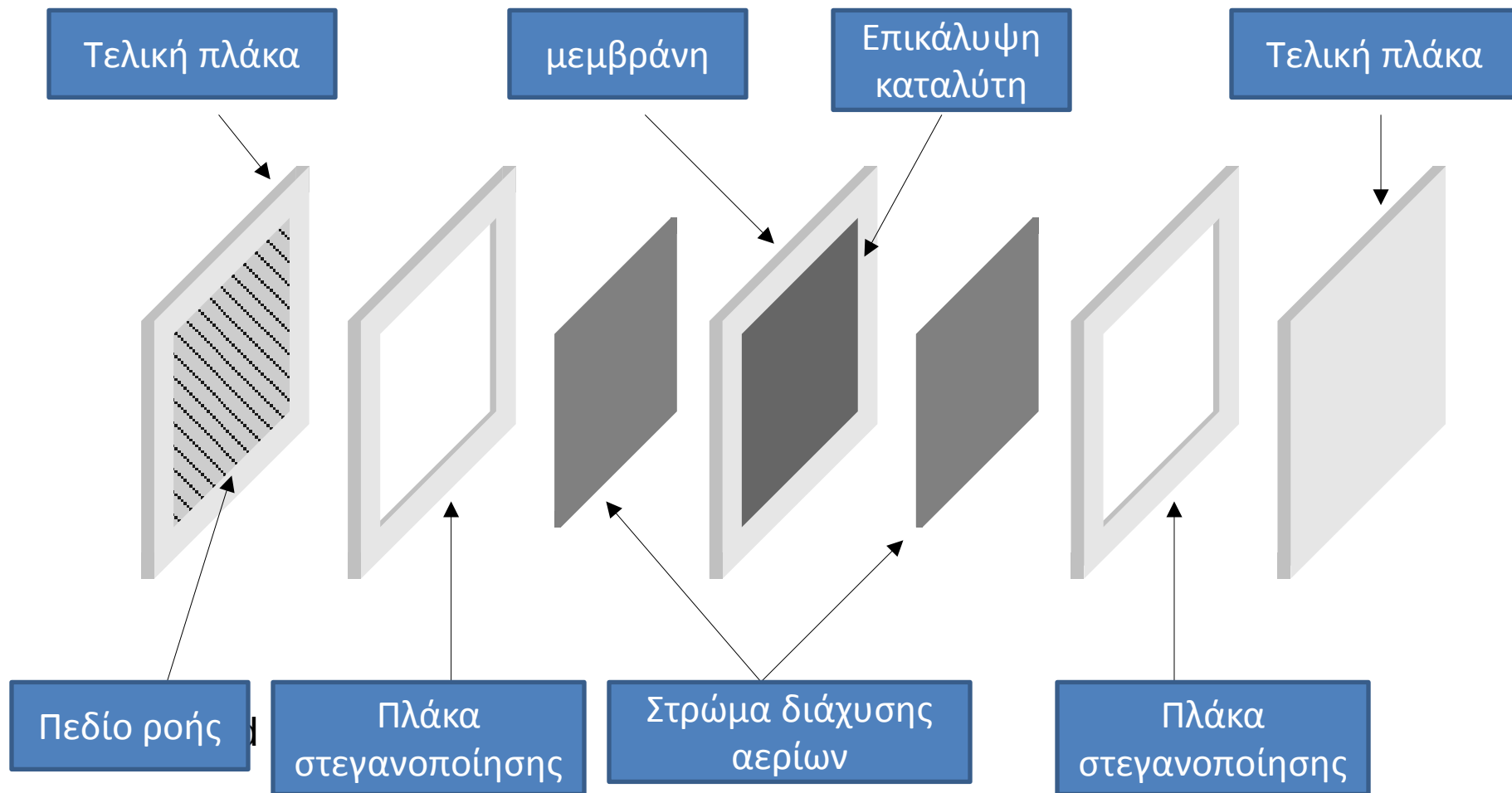


## PEM - Fuel Cell Stack





## Συστατικά μίας επαναλαμβανόμενης μονάδας ενός PEM Fuel Cell





## Fuel Cell: Συναρμολόγηση μίας στοίβας (Stack)

Διπολική πλάκα με πεδίο ροής  
μεμβράνη

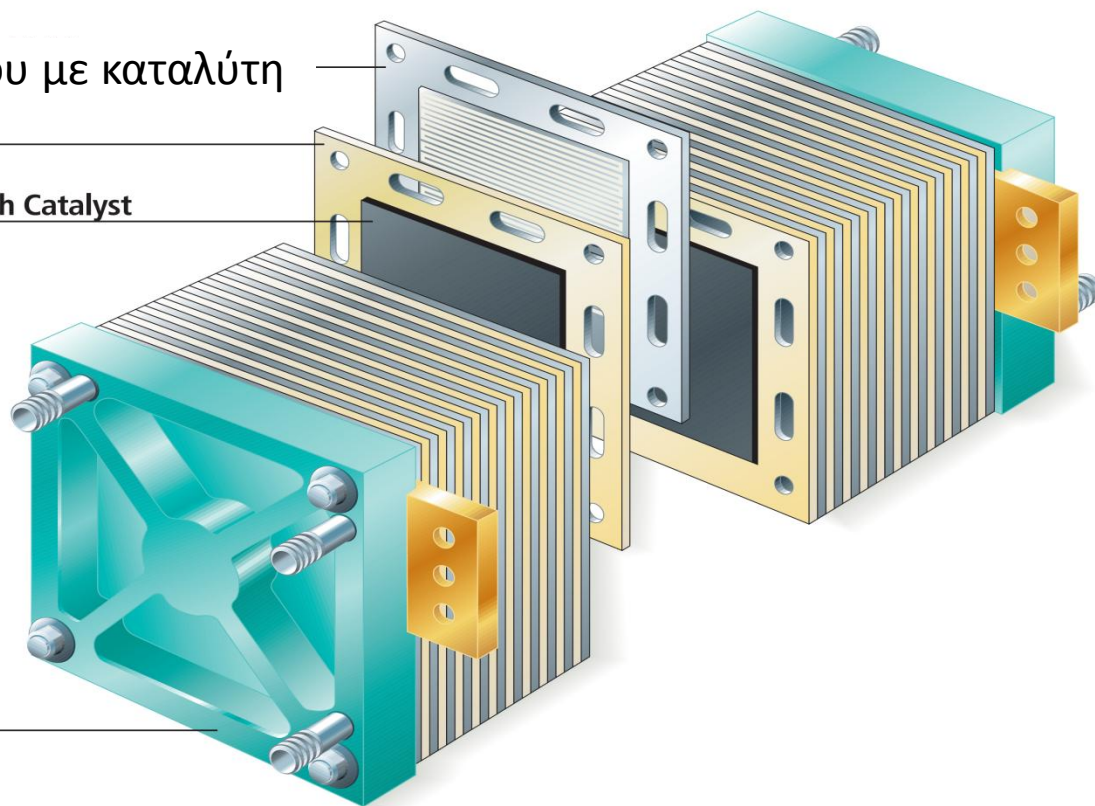
Στρώμα διάχυσης αερίου με καταλύτη

Membrane

Gas Diffusion Layer with Catalyst

Τελική πλάκα

End Plate







## PEM : animated....



PEM\_FuelCell\_Animation\_Ballard.mpeg



PEM\_FuelCell\_Animation\_Ballard.mpeg



## PEM fuel cells

### Διπολικές πλάκες - Bipolar plates



Κατασκευαστικές απαιτήσεις για διπολικές πλάκες

Το υλικό της διπολικής πλάκας πρέπει να ικανοποιεί πολλαπλές, εν μέρει αντιφατικές, απαιτήσεις που προκύπτουν από συνθήκες λειτουργίας καθώς και από κατασκευαστικές προοπτικές



## PEM fuel cells

### Διπολικές πλάκες - Bipolar plates

- Μεταλλικές - Metallic bipolar plates
- Γραφιτικές - Graphite bipolar plates



## PEM fuel cells

### Μεταλλικές - Metallic bipolar plates

Η παραγωγή μεταλλικών διπολικών πλακών μπορεί να διαιρεθεί σε 4 κατασκευαστικά βήματα. Αυτά τα βήματα είναι γενικά:

- δόμηση (structuring)
- κοπή (cutting)
- ένωση (joining)
- επικάλυψη (coating)



## PEM fuel cells

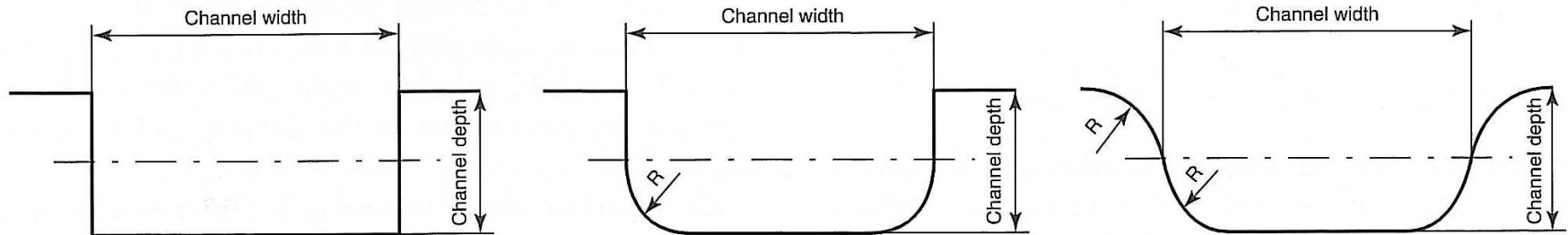
### Μεταλλικές - Metallic bipolar plates

Ομάδες κατασκευαστικών μεθόδων για μεταλλικές διπολικές πλάκες

| ΚΥΡΙΑ ΟΜΑΔΑ                                  | ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ                           |
|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| Χύτευση (molding)                            | (Precision casting, electro-forming) |
| Μορφοποίηση (forming)                        | (embossing, massive forming)         |
| Διαχωρισμός (separating)                     | (milling, etching)                   |
| Προσθήκη (adding)                            | (assembling, gluing)                 |
| Επικάλυψη (coating)                          | (screen printing)                    |
| Αλλαγή ιδιοτήτων<br>(changing of properties) | Πυροσυσσωμάτωση<br>(sintering)       |

## PEM fuel cells

### Μεταλλικές - Metallic bipolar plates



Τυπικό σχέδιο ροής (cross-section flow pattern) σε μεταλλικές διπολικές πλάκες σε fuel cell →

Ορθογώνιο - Rectangular (π.χ. milled),

Κυκλικό τμήμα - circular segment (π.χ. Χαραγμένο - etched)

Αυλάκωση - corrugated (π.χ. Ανάγλυφο - embossed)



## PEM fuel cells

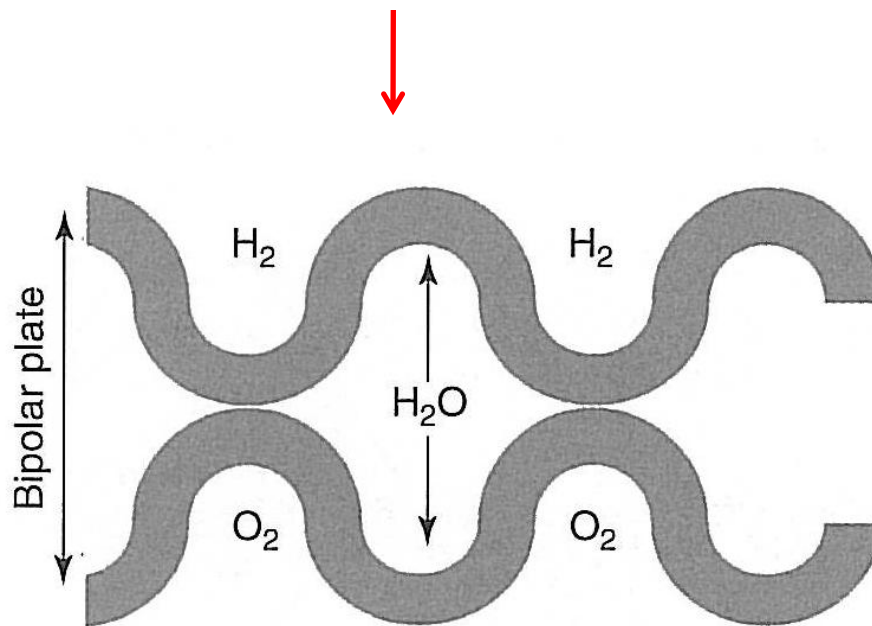
### Μεταλλικές - Metallic bipolar plates

Δύο επιλεγμένες μέθοδοι κατασκευής για τη δόμηση (structuring)

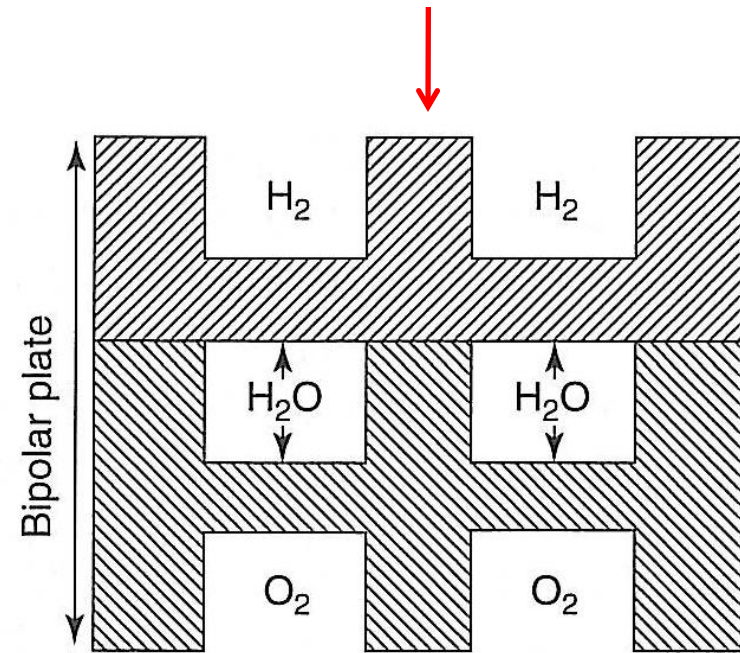
#### Embossing - ανάγλυφη σφράγιση

Ρηχό υλικό - Hollow material

Συμπαγές – υλικό



#### Etching - εγχάραξη



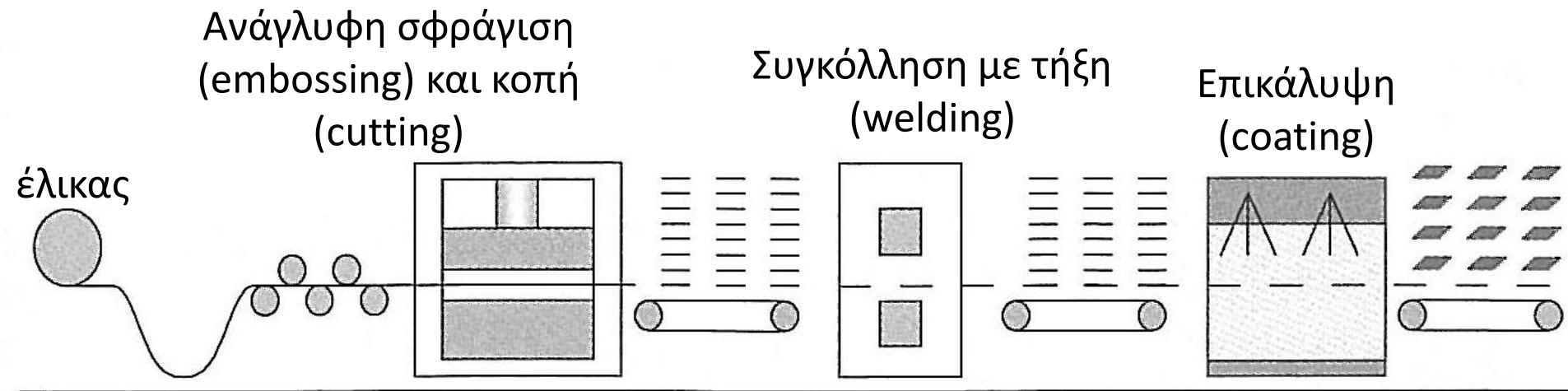
Ομάδες κατασκευαστικών μεθόδων για μεταλλικές διπολικές πλάκες





## PEM fuel cells

### Μεταλλικές - Metallic bipolar plates

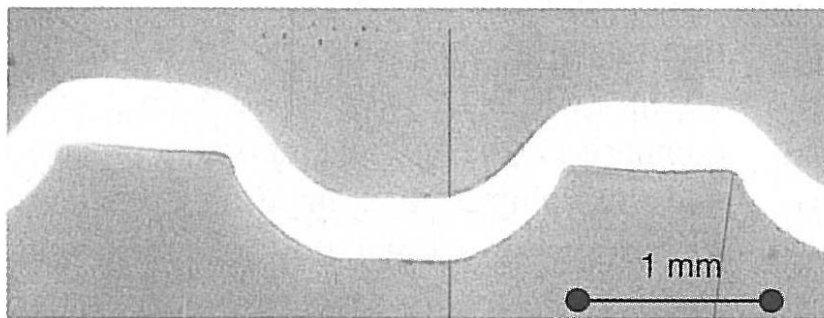


Αυτόματη διαδικασία κατασκευής αποτελούμενη από :  
ανάγλυψη σφράγιση (embossing), κοπή (cutting), συγκόλληση με τήξη  
(welding), επικάλυψη (coating)

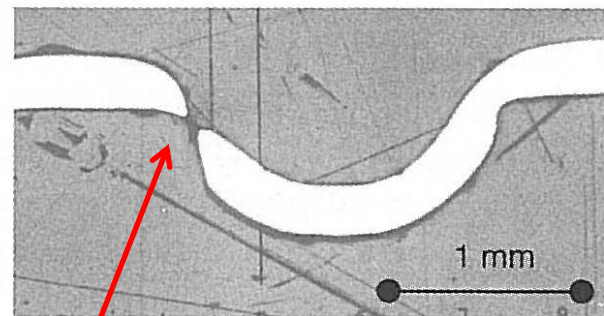
## PEM fuel cells

### Μεταλλικές - Metallic bipolar plates

Φωτογραφίες μίας ανάγλυφης πλάκας μετά από λείανση



(a)



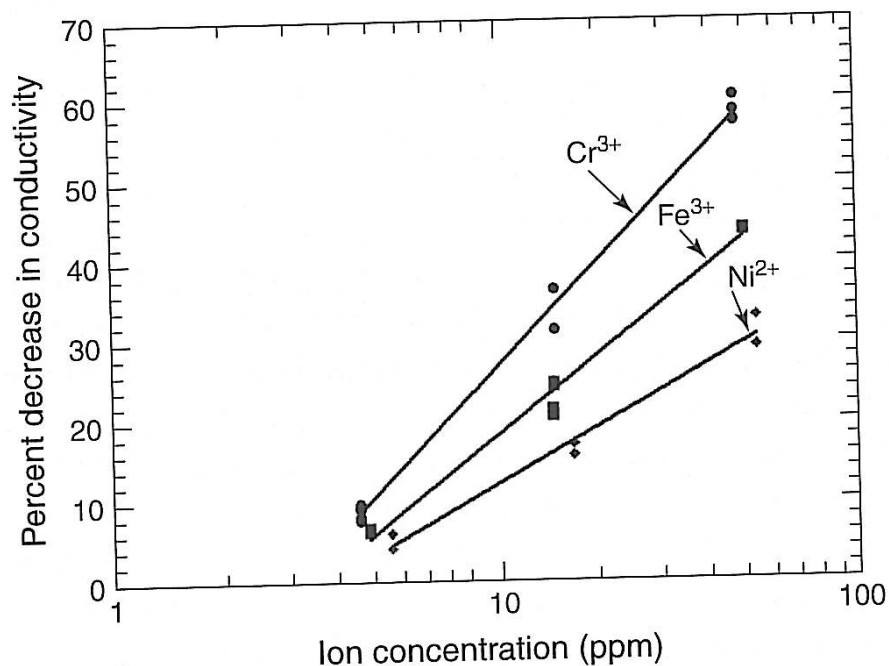
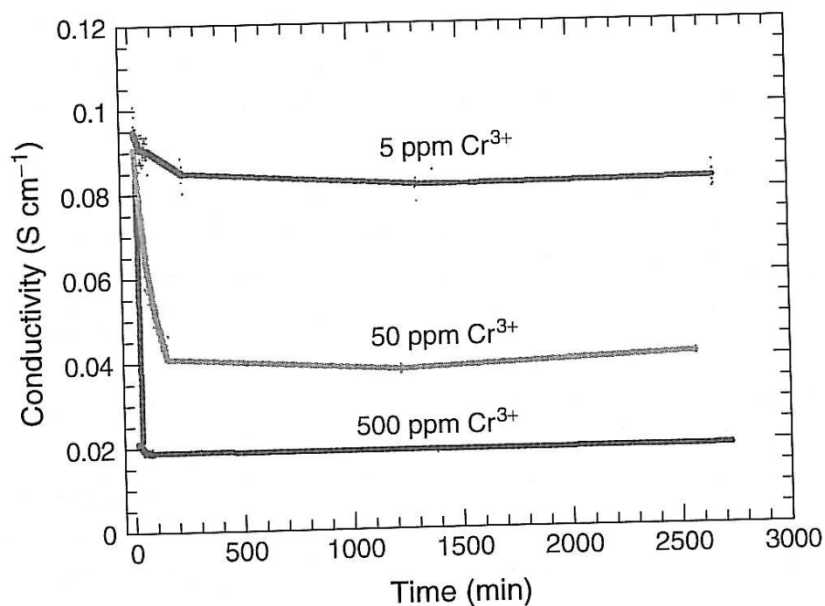
(b)

Τρύπα !!



## PEM fuel cells

Δηλητηρίαση με χρώμιο του NAFION εξαιτίας επαφής με όξινα διαλύματα



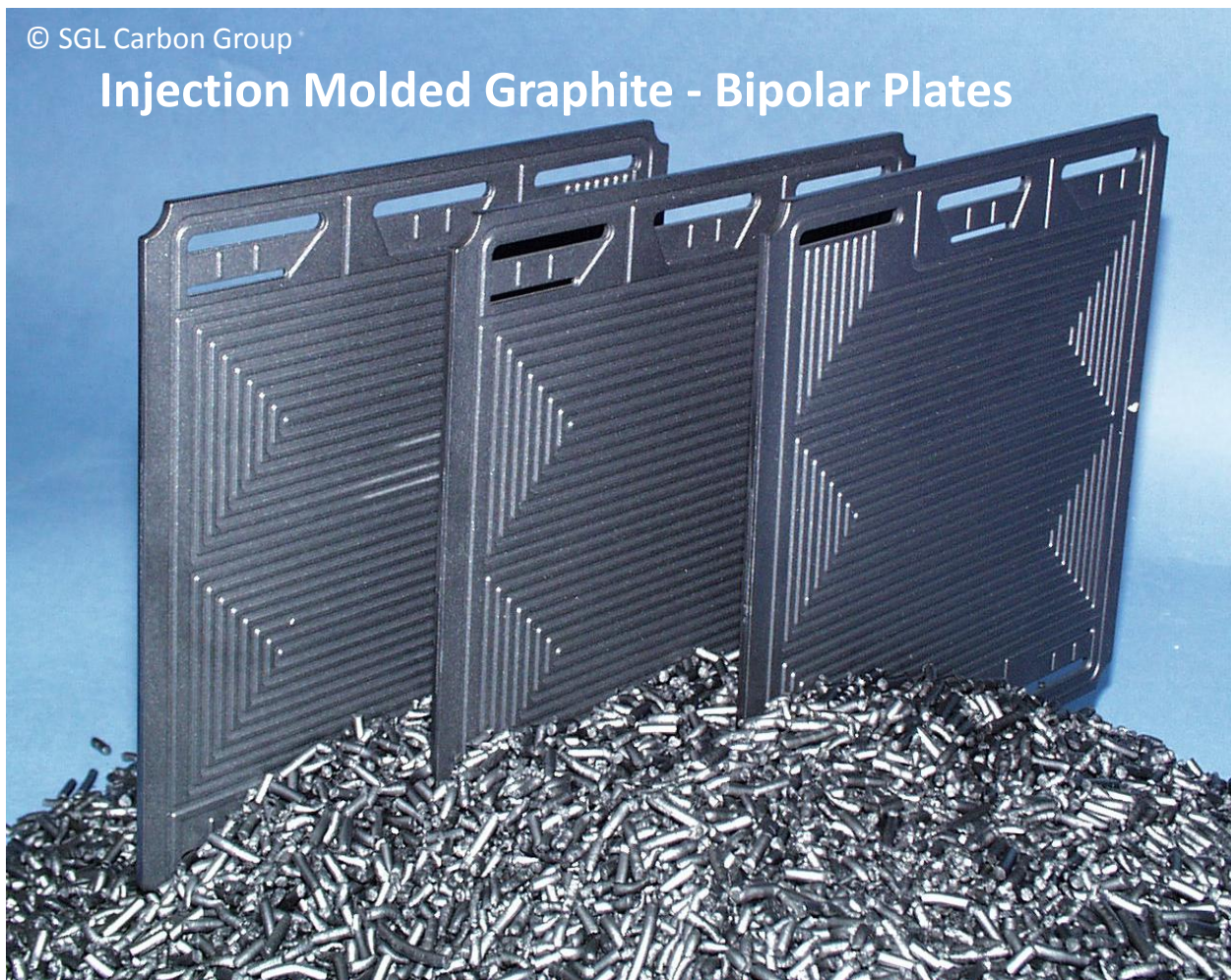
Αλλαγή στην αγωγιμότητα (μείωση)  
εξαιτίας δηλητηρίασης από μεταλλικά ιόντα

50 ppm αρκετά για την μείωση της σ κατά 50%



## PEM fuel cells

### Γραφιτικές – Graphite based bipolar plates







## PEM fuel cells

### Γραφίτικές – Graphite based bipolar plates

**Ο γραφίτης είναι ακριβός !!!!**

Η κατασκευή των δομών είναι δύσκολη

Οι πλάκες πρέπει να είναι όσο πιο πυκνές γίνεται έτσι ώστε να εξασφαλίσουν μηχανικές αντοχές

→ λύση: Σύνθετα Γραφίτη – πολυμερών (Graphite - Polymer composites)

Το πολυμερές είναι το υλικό με το λιγότερο ποσοστό ( < 30% κ.β.)

Διάφοροι συνδυασμοί με αγωγίμα πολυμερή → Συγκεκριμένης σύστασης υλικά (tailored)



## PEM fuel cells

### Γραφιτικές – Graphite based bipolar plates

### Απαιτούμενες ιδιότητες πολυμερών:

- Θερμική σταθερότητα
- Μικρός συντελεστής θερμικής διαστολής
- Σταθερά στην υγρασία (χωρίς διόγκωση, χωρίς υδρόλυση)
- Χημική σταθερότητα στην παρουσία καυσίμου, oxidat and acid product water
- Χωρίς συνιστώσες που είναι επιρρεπείς στην ηλεκτροοξείδωση  
(παράγοντες ψαθιρότητας, αντιοξειδωτικά)
- Γρήγορη επεξεργασία και χαμηλό κόστος
- Υψηλή αποδοτικότητα σύνδεσης  
(μεγάλες ποσότητες πληρωτικού υλικού χωρίς να οδηγεί σε ανομοιογενή μείγματα)
- Χαμηλή διαπερατότητα για την αποφυγή διαρροής του καυσίμου και του οξειδωτικού
- Κατάλληλη υδροφοβικότητα/υδροφιλικότητα



## PEM fuel cells

### Γραφίτικές – Graphite based bipolar plates

Πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα γραφίτη-πολυμερή στις διπολικές πλάκες

| ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ                                       | ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ                                                              | ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ                                                           |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Φθοριοπολυμερή (π.χ. πολυβινυλοδιφθοριδιο PVDF) | Χημική σταθερότητα, υδροφοβικότητα                                         | Ακριβό, υψηλό ιξώδες                                                    |
| Πολυμερές υγρών κρυστάλλων (LCP)                | Υψηλή θερμική σταθερότητα, χαμηλό ιξώδες                                   | Ακριβό                                                                  |
| Πολυφαινυλοσουλφίδιο (PPS)                      | Υψηλή θερμική σταθερότητα ( $\approx 230^{\circ}\text{C}$ ), χαμηλό ιξώδες | Ακριβό                                                                  |
| Πολυπροπυλένιο (PP)                             | Φθηνό, καλή επεξεργασία                                                    | Μεγαλύτερος κύκλος χύτευσης από LCP, PPS                                |
| Πολυφαινυλένιο                                  | Υψηλή θερμική σταθερότητα                                                  |                                                                         |
| Φαινολικές ρητίνες                              | Φθηνές                                                                     | Μετα-επεξεργασία απαραίτητη                                             |
| Βινυλεστέρες                                    | Γρήγορη επεξεργασία                                                        | Περιορισμένη θερμική σταθερότητα, υδρόλυση σε $T > 100^{\circ}\text{C}$ |





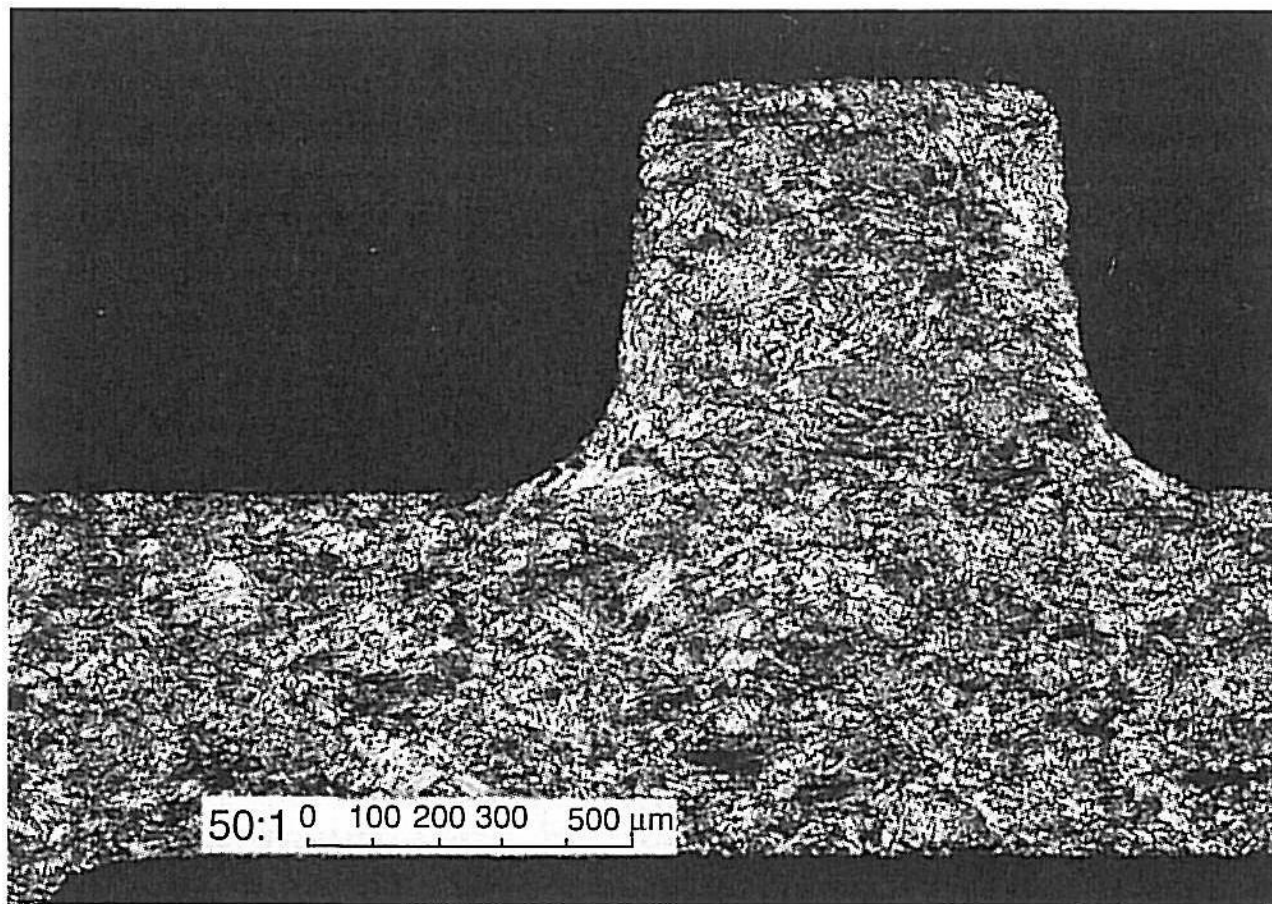
## PEM fuel cells

### Γραφιτικές – Graphite based bipolar plates

Διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διπολικών πλακών από γραφίτη

- Τυπικές τεχνικές πλαστικής επεξεργασίας
  - Χύτευση με συμπίεση (Compression molding)
- Εναλλακτικές τεχνικές:
  - Εγχάραξη - Etching (sandblasting, grit blasting, waterjet cutting)
  - Στρωματική εναπόθεση - Layered deposition (Πολλαπλά στρώματα εναπόθεσης με ένα μέταλλο να περιέχει το επιθυμητό σχέδιο )

## PEM fuel cells



Εικόνα Polarization microscopy μίας λεπτομέρειας τομής διπολικής πλάκας από σύνθετο γραφίτη και 20% κ.β. φαινολικής ρητίνης



## PEM fuel cells

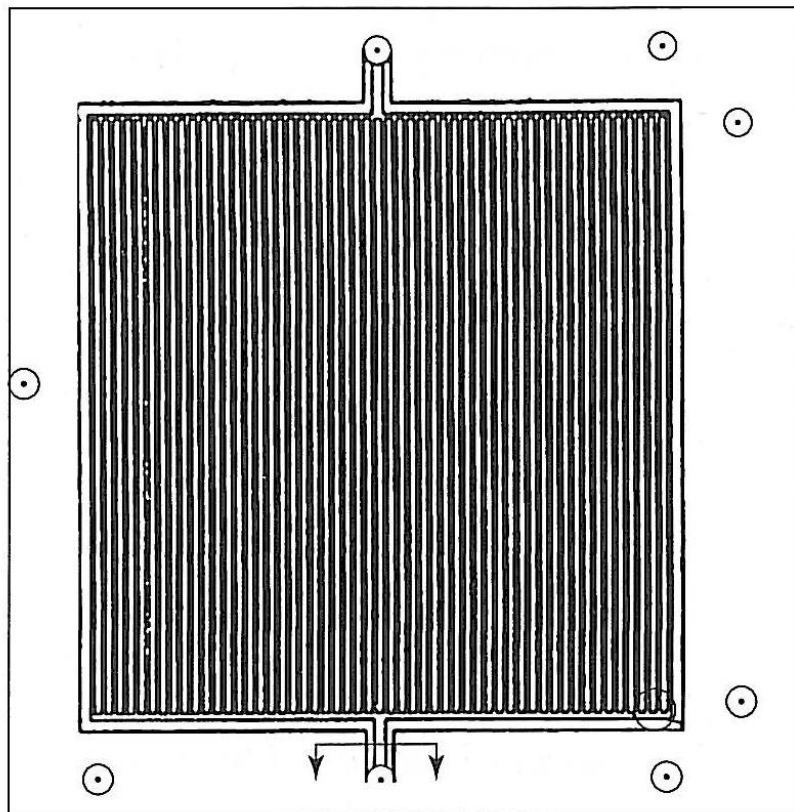
### Διπολικές πλάκες - Bipolar plates

- Σχεδιασμός πεδίου ροής
  - Σερμπατίνα (Serpentine)
  - Πεπλεγμένο (Interdigitated)
- Διφασική ροή και μεταφορά (Two-phase flow and transport)

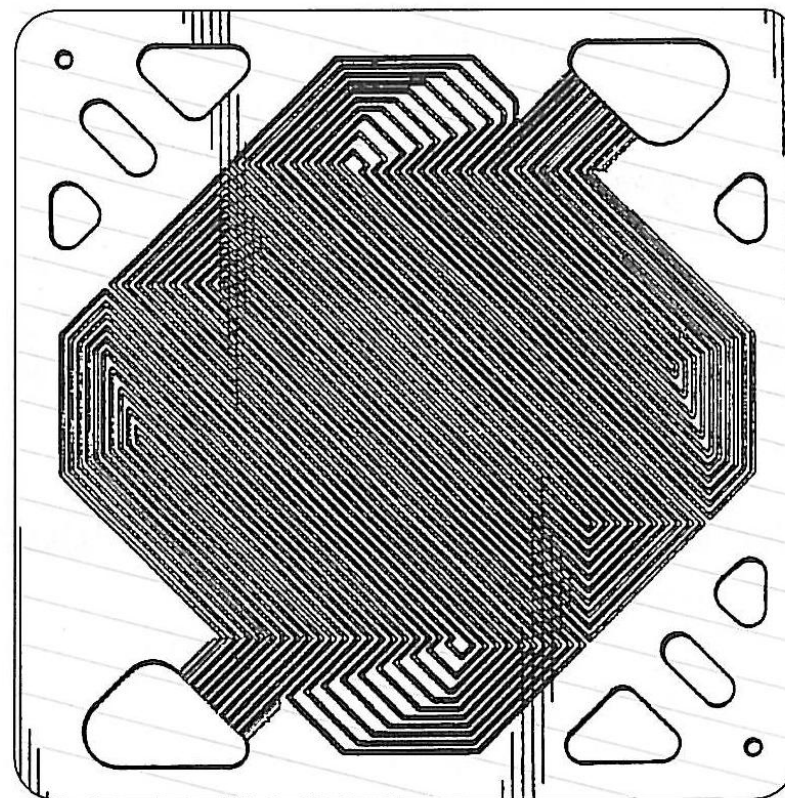


## PEM fuel cells

### Πεδίο ροής τύπου Σερπατίνα (Serpentine)



(a)



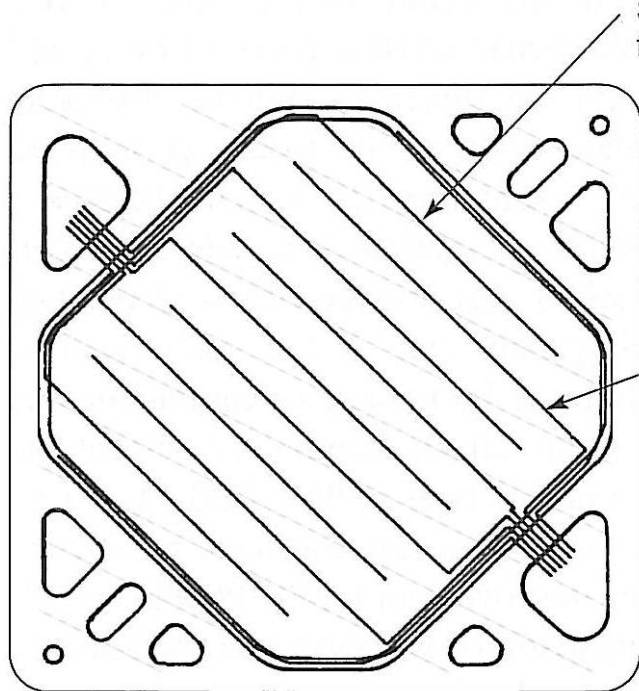
(b)

Σύγκριση α) πρώιμο πεδίο ροής με b) πεδίο ροής τύπου serpentine



## PEM fuel cells

# Πεπλεγμένο πεδίο ροής - Interdigitated



Κανάλι παροχής

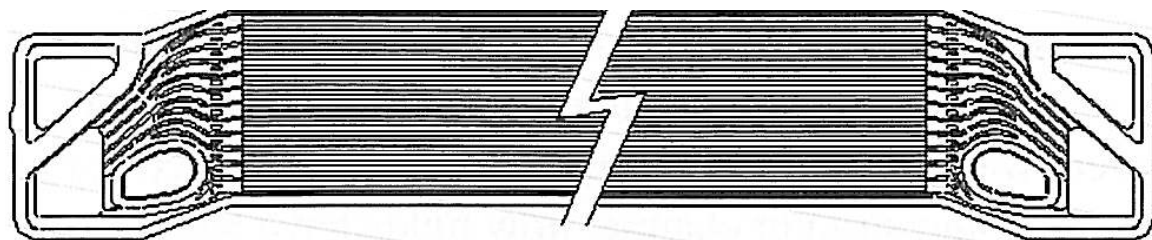
Κανάλι απαερίων

Νέες προσεγγίσεις στο σχεδιασμό πεδίου ροής

a) Πεπλεγμένο (interdigitated) και

b) Ευθύ κανάλι (straight channel)

(a)

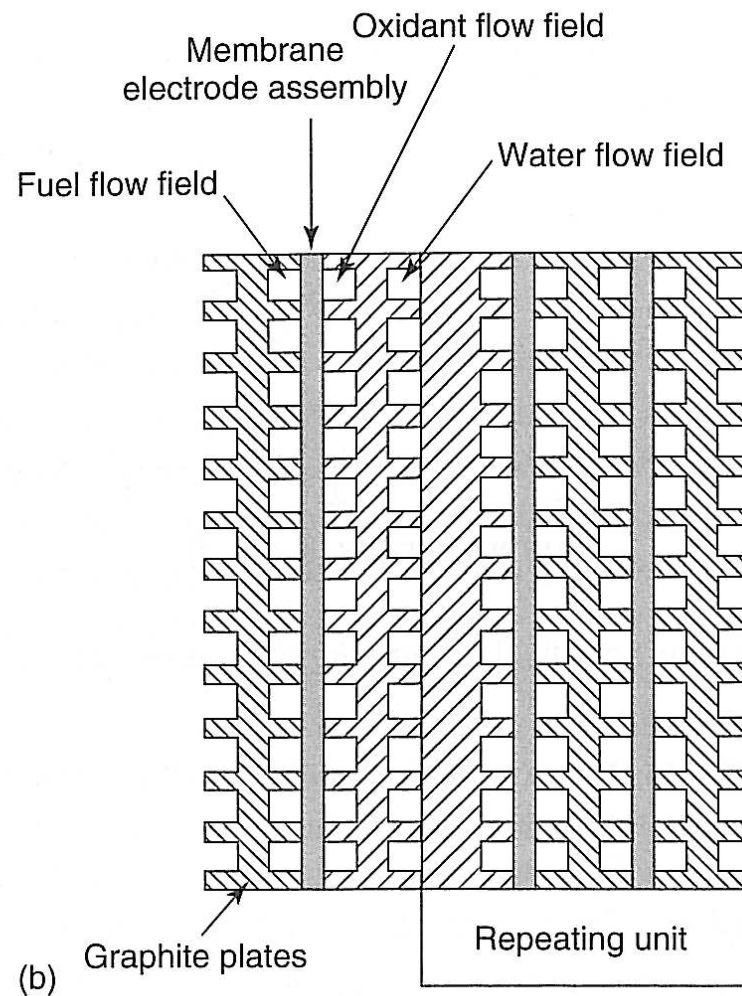
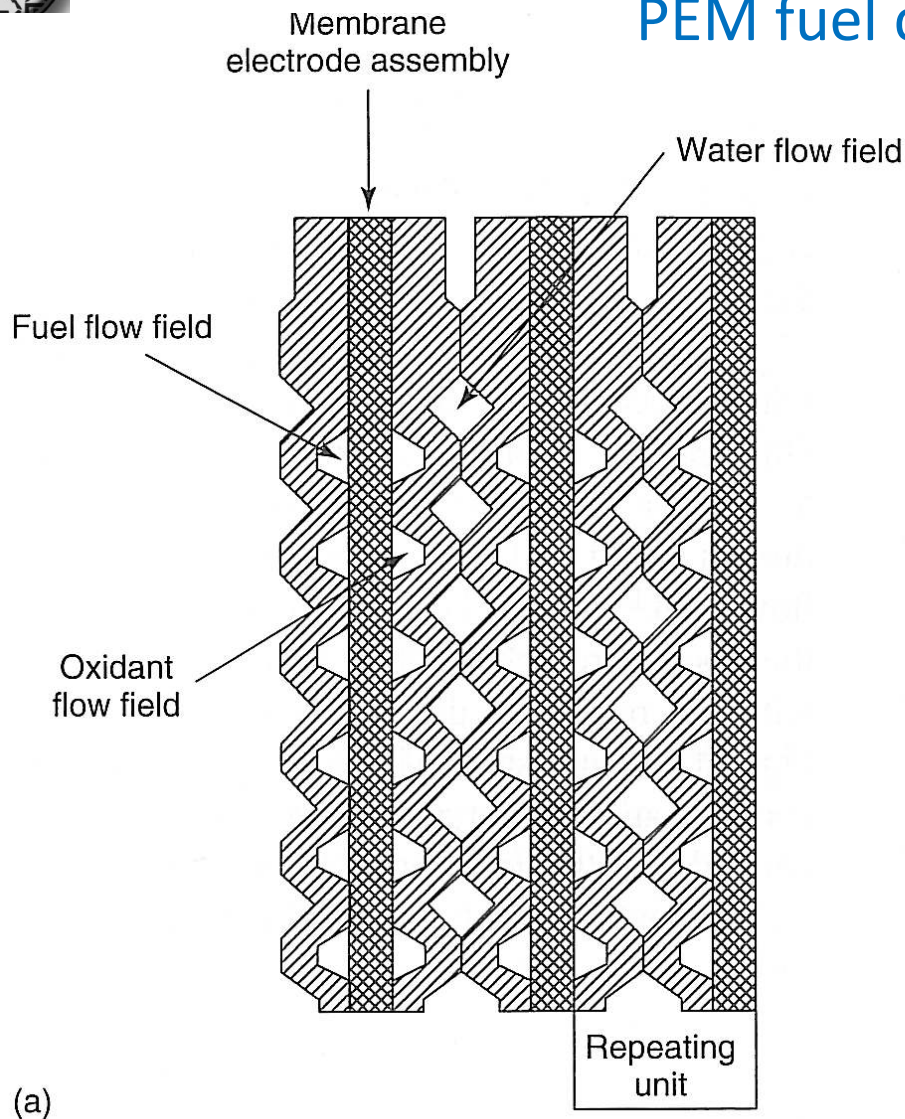


(b)





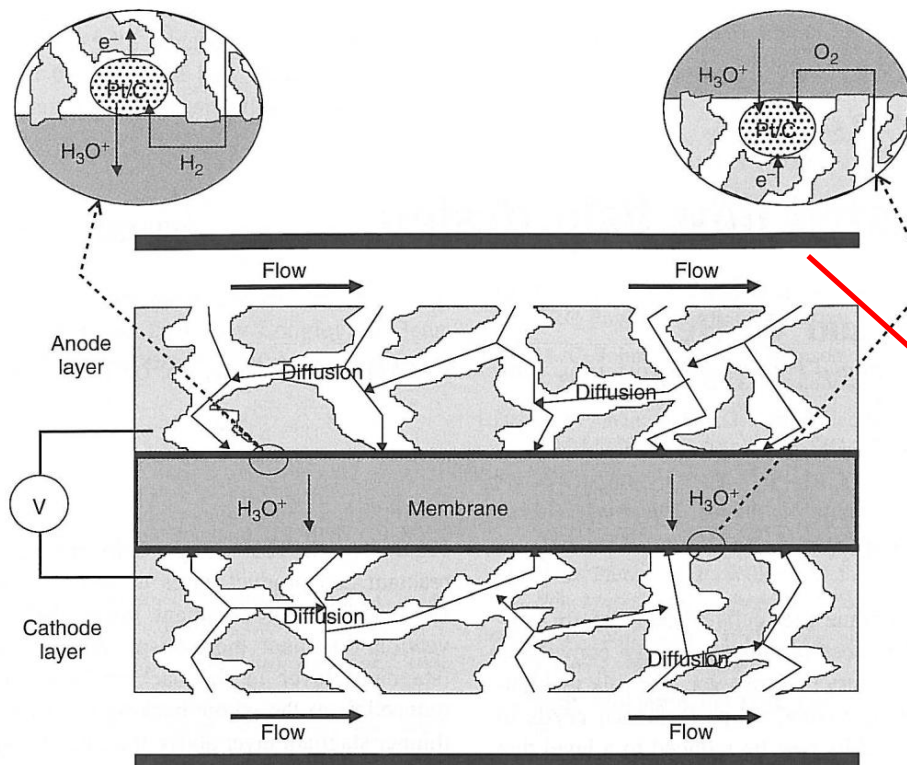
## PEM fuel cells



Σύγκριση ενός σχεδίου πλάκας a) με αυλάκια (corrugated) και b) χωρίς (noncorrugated)



## PEM fuel cells

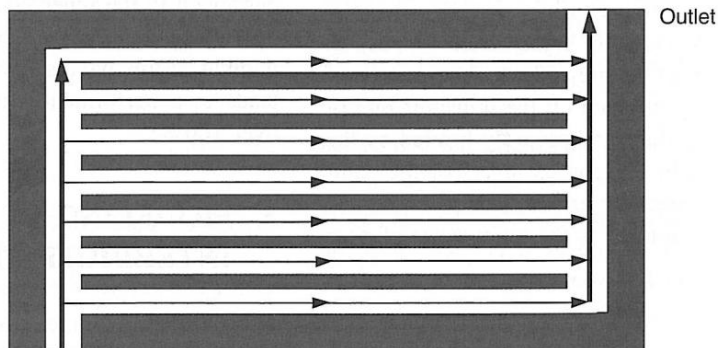


Συμβατικοί διανομείς αερίων

Ροή αερίων

Με συμβατικό σχεδιασμό πεδίου ροής

Conventional flow field design



(a)

Inlet





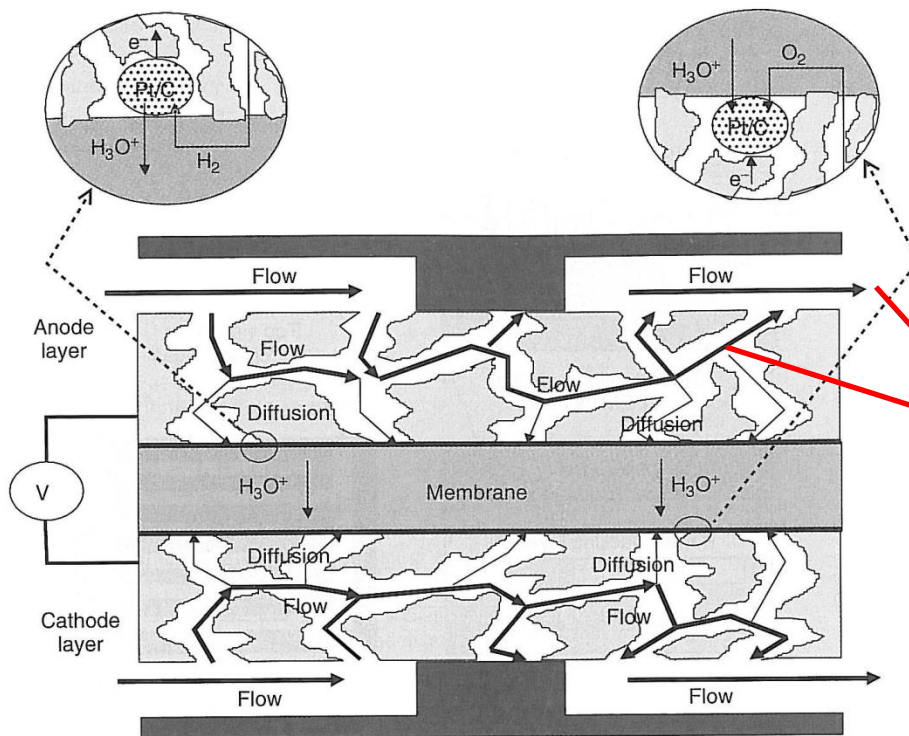
## PEM fuel cells

Πεπλεγμένοι διανομείς αερίων

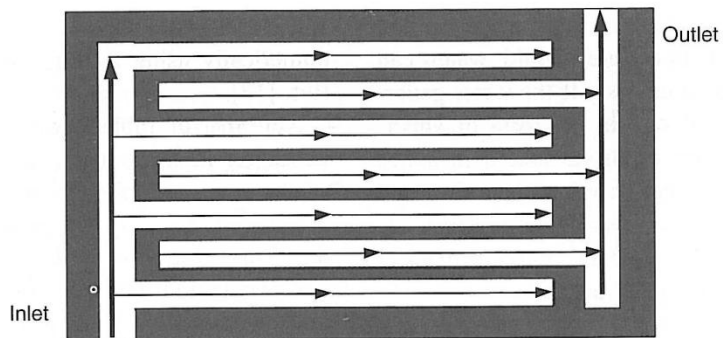
Ροή αερίων

Με πεπλεγμένο σχεδιασμό πεδίου ροής

Αναγκασμένη πορεία μέσω του στρώματος



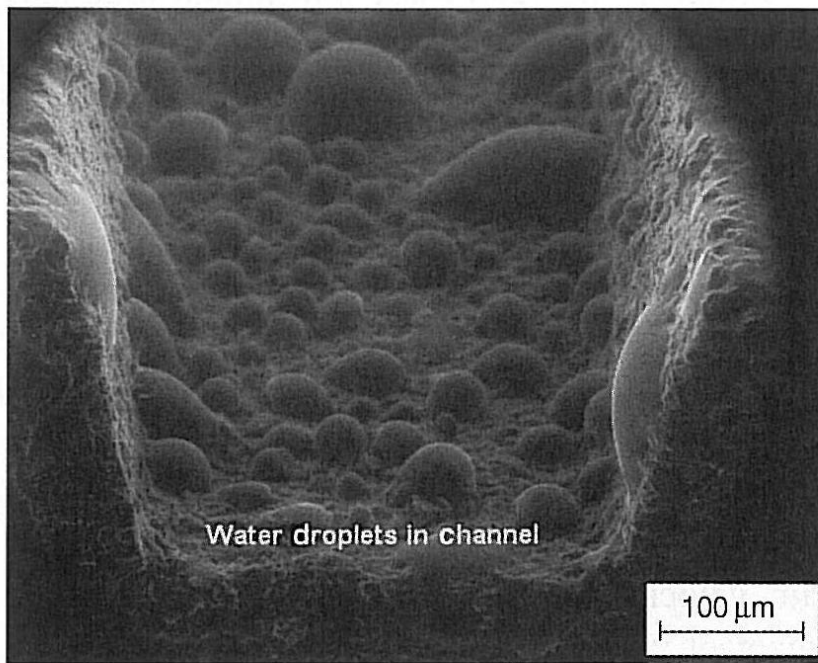
Interdigitated flow field design



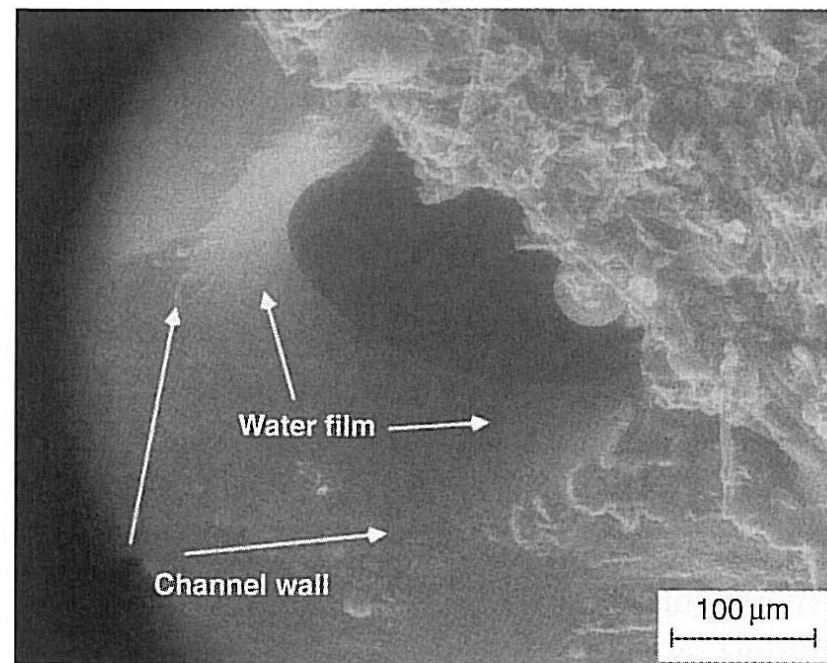
(b)

## PEM fuel cells

- Προβλήματα με συμπύκνωση στα κανάλια



(a)



(b)

Συμπύκνωση νερού σε διαφορετικές γεωμετρίες καναλιών :  
a) Σταγόνες (droplets) b) σχηματισμός φιλμ (film formation)



## PEM fuel cells

### Διφασική ροή και μεταφορά - Two phase flow and transport

Η ροή και η μεταφορά αερίου-υγρού έχει μεγάλη σημασία στα κελιά PEM χαμηλών θερμοκρασιών

Το νερό χρειάζεται στην υγροποίηση του NAFION

Το νερό είναι προϊόν αντίδρασης

→ Η κάθοδος σε όλα τα PEMs είναι ευάλωτη σε flooding

→ Στα DMFC το επιπρόσθετο νερό μπορεί να διαπεράσει τη μεμβράνη από το τμήμα της ανόδου με διάχυση και ηλεκτρο-ώσμωση

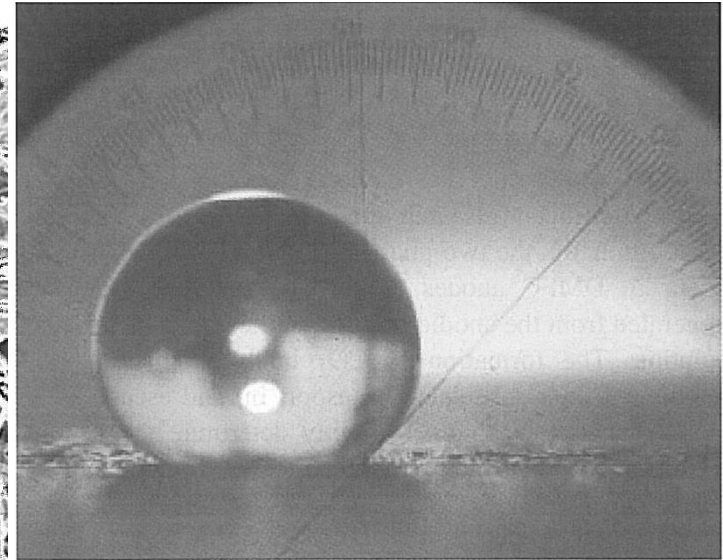
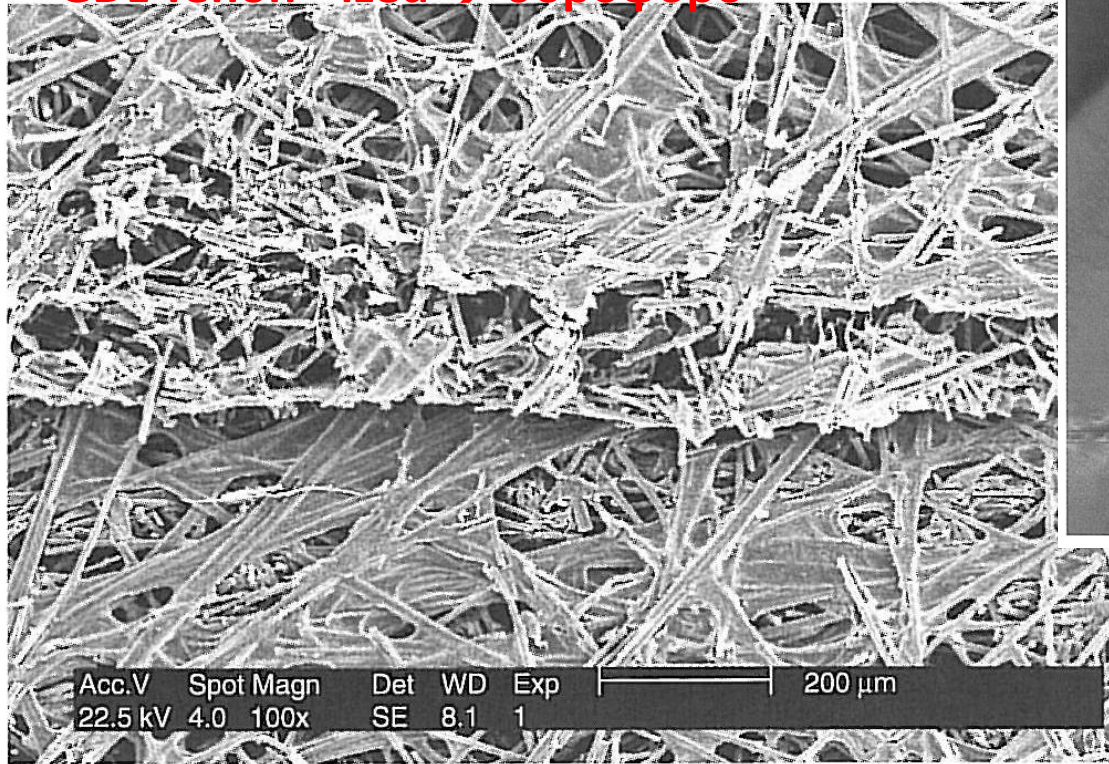
Flooding στο στρώμα διάχυσης αερίων (GDL) και το στρώμα του καταλύτη αναστέλλει τη μεταφορά οξυγόνου στις περιοχές αντίδρασης και εμποδίζει κάποια μέρη της ενεργής επιφάνειας αντίδρασης.

→ Η διαφασική ροή και η μεταφορά μέσα από την πορώδη δομή GDL είναι πολύ σημαντική και αποκτά όλο και περισσότερο ερευνητικό ενδιαφέρον



# PEM fuel cells

**GDL Teflon®-ized → υδρόφοβο**



Σταγόνα νερού σε μία  
επιφάνεια άνθρακα GDL σε  
θερμοκρασία δωματίου

Εικόνα SEM ενός φύλλου άνθρακα ως μέσο διάχυσης αερίου

Η διφασική ροή και η  
μεταφορά ελέγχεται κυρίως  
από διεπιφανειακές-  
τριχοειδείς δυνάμεις (capillary  
forces)

## Σημαντικές παράμετροι

Για μονοφασική ροή αερίου  
Μέγεθος πόρων, πορώδες, διαπερατότητα

Διφασική ροή αερίου και μεταφορά  
Γωνία επαφής & συνοχή υγρού



## PEM fuel cells

# Υλικά μεμβράνης - Membrane Materials

## Ιδιότητες μεμβράνης σχετικές για PEM FC

- Χωριστά αποτελεσματικά αέρια για ανόδους και καθόδους
  - Χημική και μορφολογική σταθερότητα
  - Χαμηλή διαπερατότητα αερίων
- Η αγωγή των πρωτονίων κάτω από μία ποικιλία συνθηκών λειτουργίας και κατά την ολική διάρκεια ζωής του κελιού
  - Υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (στενά συνδεδεμένη στο βαθμό υγρασίας για τις περισσότερες μεμβράνες)

Οι σχετικές ιδιότητες μεμβρανών μπορούν να περιγραφούν από:

- (i) Σχέσεις μεταξύ της συγκέντρωσης και της ενεργότητας νερού (ισόθερμες υγρασίας)
- (ii) Εξάρτηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας, συντελεστή διάχυσης νερού και διαπερατότητας νερού στη συγκέντρωσή του
- (iii) Ελαστικές ιδιότητες της μεμβράνης

Για DMFC → ίδιες παράμετροι αλλά αναλογία νερού /μεθανόλης



## PEM fuel cells

# Υλικά μεμβράνης - Membrane Materials

- Μεμβράνες που αποτελούνται από οργανικές ουσίες με όλα τα υδρογόνα αντικατεστημένα με φθόριο (Perfluorinated )
- Σύνθετες perfluorinated μεμβράνες
- Υδρογονανθρακικές μεμβράνες (Hydrocarbonated)
- Μεμβράνες ΥΘ (High-temperature)
- Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες (Inorganic/organic composite)



## PEM fuel cells

### Perfluorinated μεμβράνες

Εδώ και 50 χρόνια

Κυρίως γνωστές από τα εμπορικά ονόματά τους  
όπως...

(μεμβράνες και διαλύματα )

- NAFION<sup>®</sup> από DuPont
- Flemion<sup>®</sup> από Asahi Glass
- Aciplex<sup>®</sup> από Asahi Chemicals





## PEM fuel cells

### Perfluorinated μεμβράνες

| Εμπορική Ονομασία              | Εταιρία        | Τύπος μεμβράνης          |
|--------------------------------|----------------|--------------------------|
| NAFION <sup>®</sup> XR ρητίνη  | DuPont         | Perfluorosulfonic acid   |
| NAFION <sup>®</sup> CR ρητίνη  | DuPont         | Perfluorocarboxylic acid |
| FLEMION <sup>®</sup> XR ρητίνη | Asahi Glass    | Perfluorosulfonic acid   |
| FLEMION <sup>®</sup> CR ρητίνη | Asahi Glass    | Perfluorocarboxylic acid |
| ACIPLEX <sup>®</sup> XR ρητίνη | Asahi Chemical | Perfluorosulfonic acid   |
| ACIPLEX <sup>®</sup> CR ρητίνη | Asahi Chemical | Perfluorocarboxylic acid |



## PEM fuel cells

### Perfluorinated μεμβράνες

Μήκος αλυσίδας, λειτουργική ομάδα

#### XR **Θειούχες πολυμερικές δομές**



#### CR **Καρβοξυλικές μονομερικές δομές**



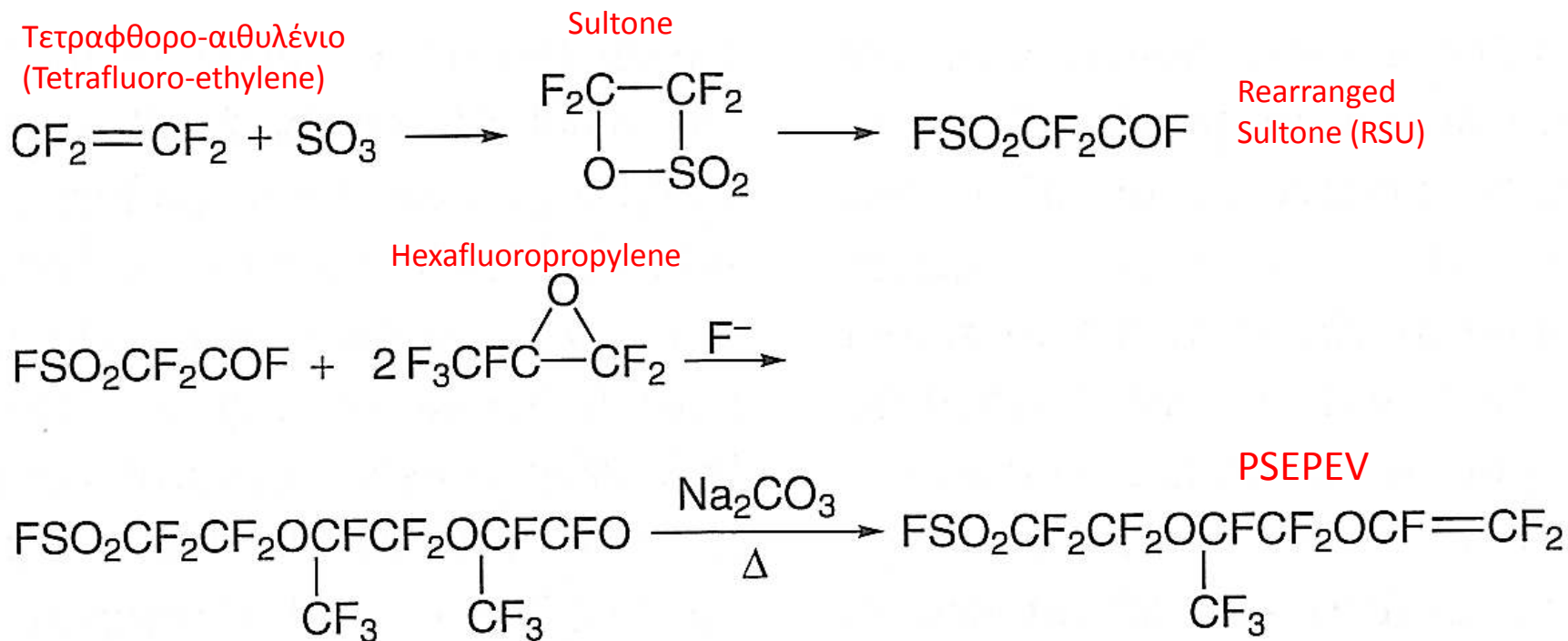
Τυπικές λειτουργικές πολυμερικές δομές για κάθε ιονομερές σύστημα



## PEM fuel cells

### Perfluorinated μεμβράνες

Διαδικασία σύνθεσης για πολυμερική μεμβράνη Nafion<sup>®</sup> PSEPVE  
(perfluoro sulfonylfluoride ethyl propyl vinyl ether)

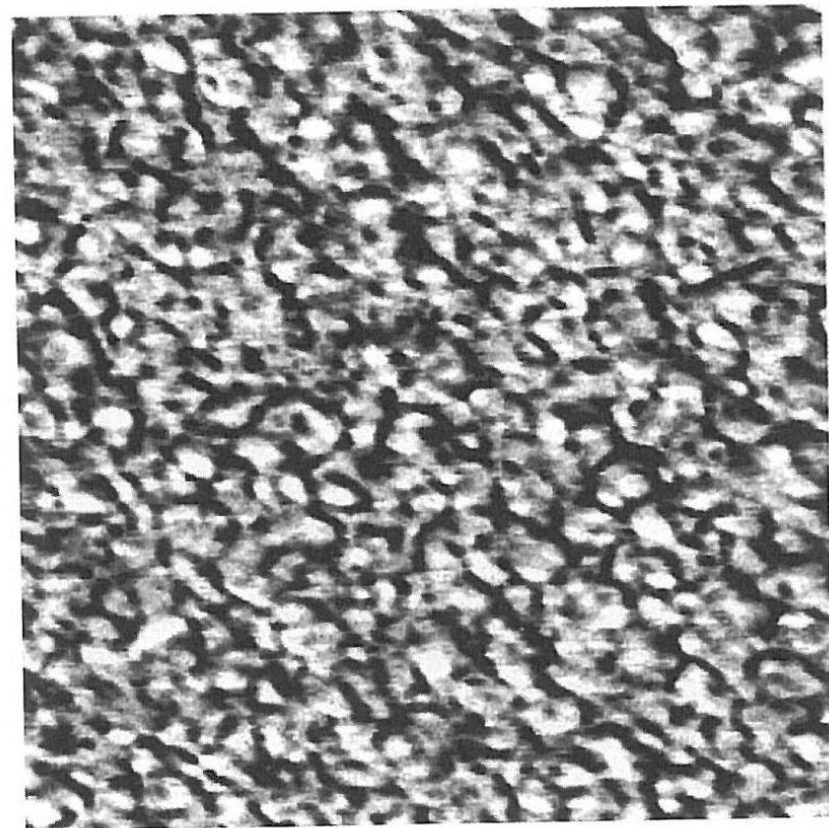




## PEM fuel cells

### Perfluorinated μεμβράνες

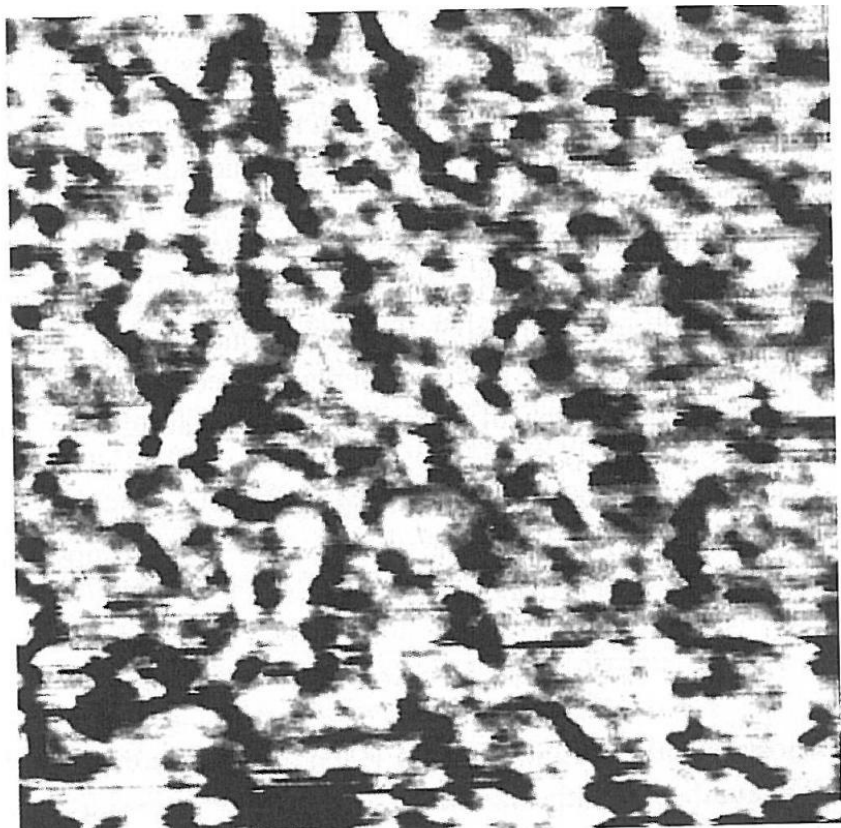
Το NAFION είναι ισχυρά υδρόφιλο



AFM

(a)

Nafion εκτεθειμένο σε κανονική  
υγρασία περιβάλλοντος



(b)

Nafion πλήρως διογκωμένο με νερό



## PEM fuel cells

### Σύνθετες Perfluorinated μεμβράνες

- Ενίσχυση των μεμβρανών με perfluoro-sulfonic acid έχει γίνει σε μεγάλο βαθμό ως προς την εμπορευματοποίηση των fuel cells
- Διόγκωση με νερό οδηγεί στο διαποτισμό και στην απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων, ιδιαίτερα με τις λεπτές μεμβράνες





## PEM fuel cells

### Σύνθετες Perfluorinated μεμβράνες

#### Σύγκριση τεχνολογιών ενίσχυσης

| ΤΥΠΟΣ<br>ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ            | ΜΗΧΑΝΙΚΗ<br>ΑΝΤΟΧΗ | ΜΙΚΡΟ<br>ΠΑΧΟΣ<br><50 $\mu\text{m}$ | ΟΜΑΛΗ<br>ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ | ΠΟΣΟΣΤΟ<br>ΥΛΙΚΟΥ<br>ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ |
|-------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------|
| PTFE<br>Πορώδες φύλλο         | Υψηλή              | Πιθανό                              | Εύκολα<br>εφικτό   | 20-30 % κ.β.                   |
| PTFE-yarn<br>ενσωματωμένο     | Πολύ<br>υψηλή      | Δύσκολο                             | Εφικτό             | 10 % κ.β                       |
| PTFE-fibril<br>διασκορπισμένο | Υψηλή              | Πιθανό                              | Εύκολα<br>εφικτό   | 2-5 % κ.β                      |

Η ενίσχυση με πλέξεις από PTFE αποτελεί κανονική μέθοδο εξαιτίας των καλών μηχανικών ιδιοτήτων και χημικής σταθερότητας





## PEM fuel cells

### Μεμβράνες υδρογονανθράκων

μερικώς σουλφονικές κύριες αλυσίδες πολυμερών  
Πολυαρυλενίου

Διαφορετικές Πολυαιθέρο-(αρυλενο)-κετόνες κατασκευάστηκαν  
κυρίως υποκινούμενες από μεριά κόστους και σταθερότητας  
Εξαιρετικές αντοχές υπό οξειδωτικές συνθήκες

Οι περισσότερες από τις μεμβράνες είναι εμπορικά διαθέσιμες :

Udel<sup>®</sup>, poly arylene sulfon (PSU)

Victrex<sup>®</sup> poly arylene ether sulfone (PES)

*Variety of poly ether ketones* →

Victrex<sup>®</sup> poly arylene ether ether ketone (PEEK)

Όχι εμπορικά διαθέσιμες

Hostatec<sup>®</sup> polyarylene ether ether ketone ketone (PEEKK)

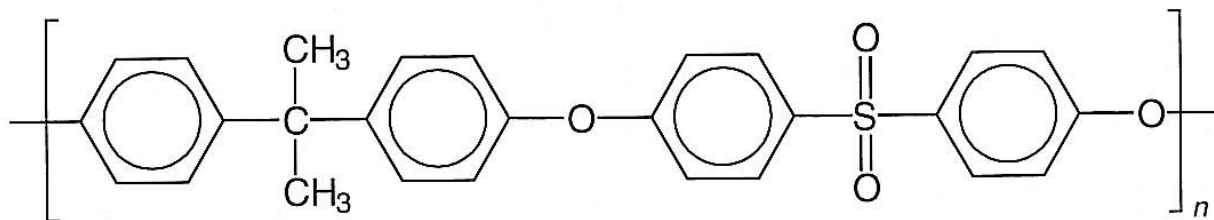
Ultrapek<sup>®</sup> polyarylene ether keton ether ketone ketone (PEKEKK)



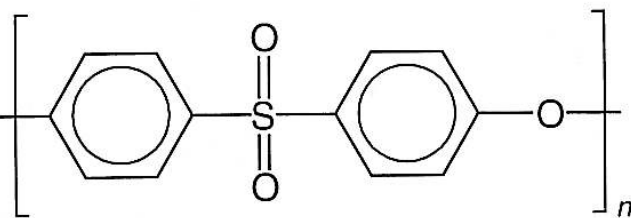
## PEM fuel cells

### Μεμβράνες υδρογονανθράκων

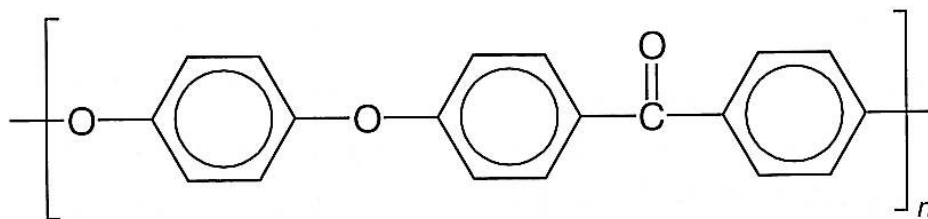
Udel<sup>®</sup> PSU



Victrex<sup>®</sup> PES 5200P

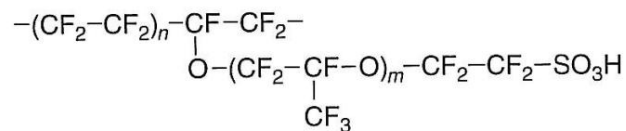


Victrex<sup>®</sup> PEEK

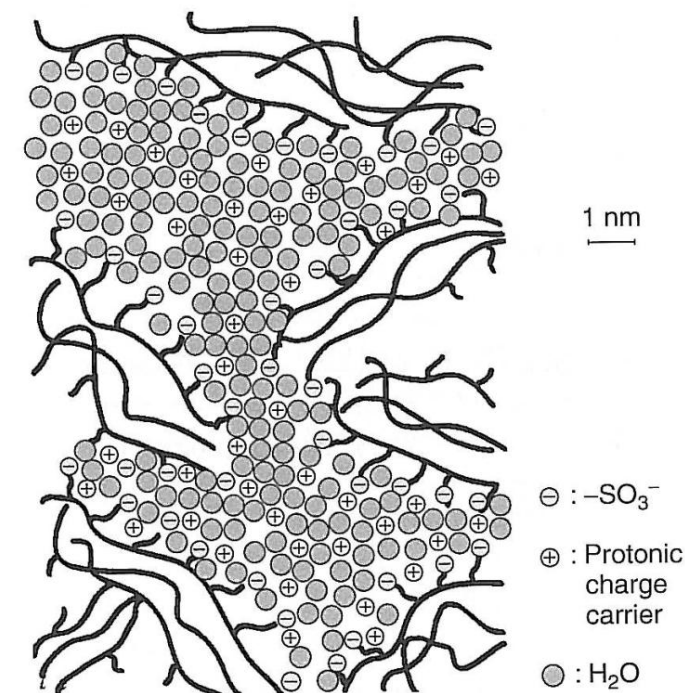
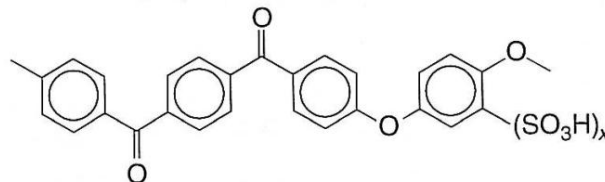


## PEM fuel cells

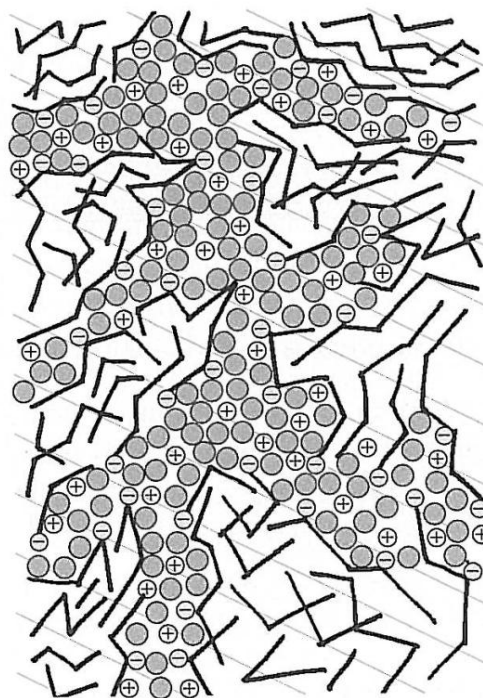
Nafion



Sulfonated polyetherketone (S-PEEKK)



- wide channels
- more separated
- less branched
- good connectivity
- small  $-\text{SO}_3^- / -\text{SO}_3^-$  separation
- $\text{p}K_a \sim -6$



- narrow channels
- less separated
- highly branched
- dead-end channels
- large  $-\text{SO}_3^- / -\text{SO}_3^-$  separation
- $\text{p}K_a \sim -1$

Σχηματική απεικόνιση της  
 μικροδομής του  
 Nafion και μιας  
 σουλφονικής  
 πολυαιθερικής κετόνης



## PEM fuel cells

Τροποποίηση μεμβράνης με cross-linking  
και ανάμειξη (blending)→

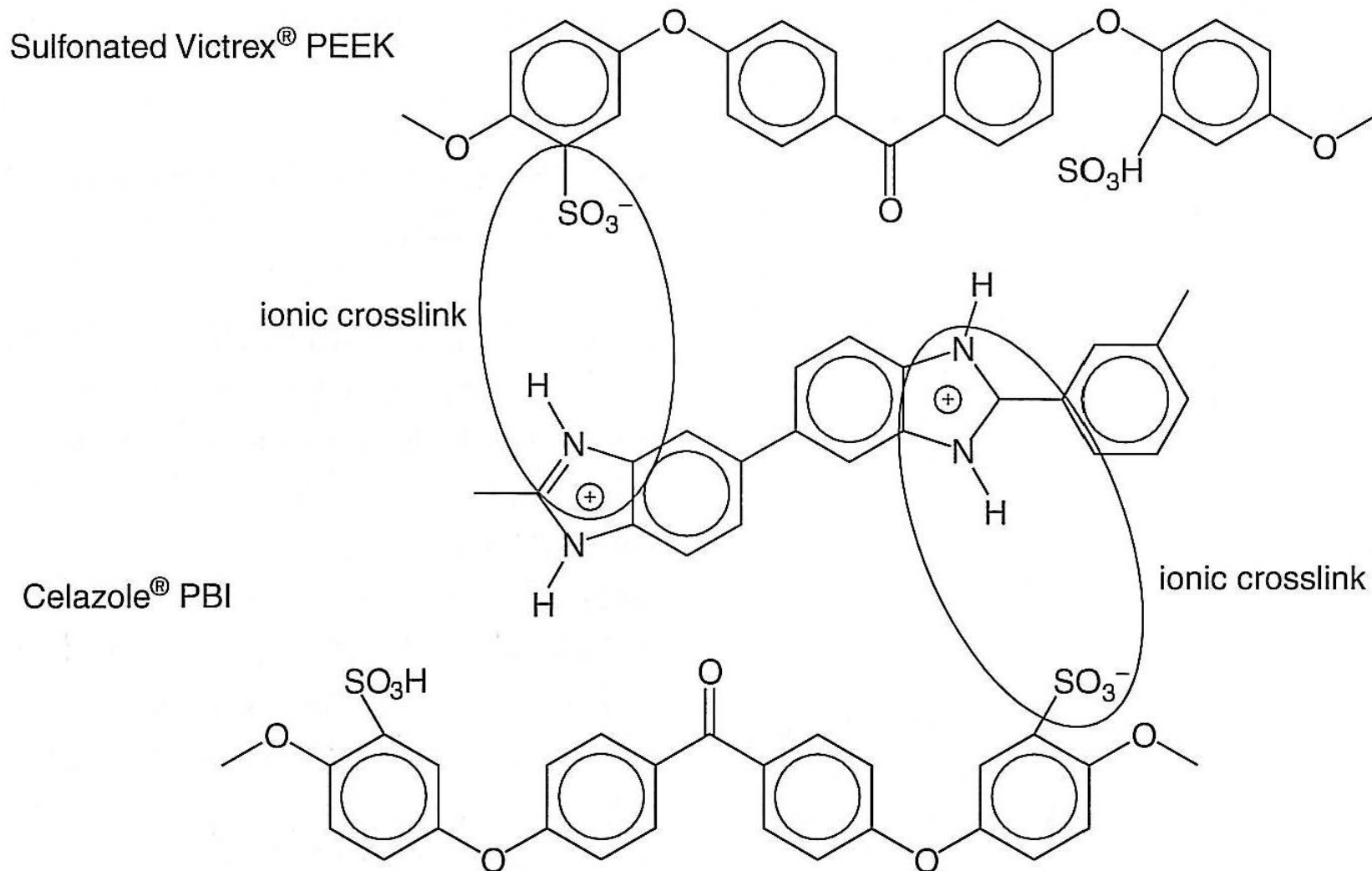
### Βελτίωση ιδιοτήτων

π.χ. η διόγκωση του Victrex<sup>®</sup> μειώθηκε από τη  
σουλφοποίηση από 430% σε 180% αλλά σε  
βάρος 50% της αγωγιμότητας των πρωτονίων

Συνδυασμός της μείωσης της διόγκωσης ομοιοπολικών cross-  
linked μεμβρανών με την ευκαμψία των ιοντικά ενωμένων  
μεμβρανών

## PEM fuel cells

### Παράδειγμα cross-linking





## PEM fuel cells

### Μεμβράνες υψηλών θερμοκρασιών (HT)

- Μερικές προσεγγίσεις έχουν παρουσιαστεί στην ανάπτυξη μεμβρανών υψηλών θερμοκρασιών για εφαρμογές FC
  - Μία προσέγγιση είναι η τροποποίηση του **Nafion με  $\text{SiO}_2$**  έτσι ώστε να κρατηθεί περισσότερο νερό σε υψηλές θερμοκρασίες  
Μεγάλες αγωγιμότητες είναι πιθανές με αυτή την προσέγγιση
- 1) **Nafion / Zirkoniumphosphate** είναι ένα άλλο σύστημα
  - 2) Μία Τρίτη προσέγγιση βασίζεται στη χρήση **βασικών πολυμερών** που μπορούν να προσροφήσουν οξέα.  
Αν τα προσροφημένα οξέα είναι **πολυσθενή οξο-οξέα**, τότε υπάρχει πρωτονιακή αγωγή μέσω του μηχανισμού Grotthuss; Έτσι το νερό δεν είναι απαραίτητο ...  
**PBI /  $\text{H}_3\text{PO}_4$**  έχει λάβει τη μεγαλύτερη προσοχή ...





## PEM fuel cells

### Μεμβράνες υψηλών θερμοκρασιών (HT)

- Poly-Benz-Imodazole (PBI)
  - Εμπορικά κατασκευασμένο από Hoechst-Celanese
  - Αρχικά για χρήση σε υφάσματα για αντιπυρική προστασία → Αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες– περίπου 450 °C εξαιτίας της αρωματικής του δομής
  - pKa της τάξης του 5.5 → διευκολύνει την προσρόφηση οξέος
  - Το οξύ δρα σαν πλαστικοποιητής
  - Συνήθως χρησιμοποιείται το  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ως οξύ





## PEM fuel cells

### Μέθοδοι μορφοποίησης υμενίων PBI

#### Διάφοροι μέθοδοι μορφοποίησης υμενίων PBI

- ❖ Χύτεση σε γυάλινη πλάκα
- ❖ Εξάτμιση διαλύτη
- ❖ Απορρόφηση σε διάλυμα  $\text{H}_3\text{PO}_4$

#### Τροποποίηση των μεμβρανών PBI

- Εισαγωγή (Doping)  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- Πολυμερικές τροποποιήσεις για ενίσχυση φυσικών ιδιοτήτων
- Πρόσθετα για τη ενίσχυση εγκόλλησης ηλεκτροδίων



## Σκόνη PBI και προσθήκη οξέος

το πολυμερές PBI μπορεί να παραχθεί σε μία ποικιλία μοριακών βαρών

Μοριακό βάρος και αποκτούμενο ιξώδες των εμπορικά διαθέσιμων PBI

| Polymer | IV<br>(dl g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> | $M_n$  | $M_w$  | MWD<br>( $M_w/M_n$ ) |
|---------|------------------------------------------|--------|--------|----------------------|
| Low     | 0.3                                      | 6700   | 11 200 | 1.7                  |
| Medium  | 0.68                                     | 18 000 | 27 200 | 1.5                  |
| High    | 0.97                                     | 26 300 | 50 300 | 1.9                  |

<sup>a</sup> $M_n$ , number-average molecular weight;  $M_w$ , weight-average molecular weight; MWD, molecular weight distribution (polydispersity index).

<sup>b</sup>All IV values for 0.5 wt% solution in sulfuric acid, 1 dl g<sup>-1</sup> = 0.11 g<sup>-1</sup>.



## PEM fuel cells

### Ορισμός του inherent ιξώδους

Χρόνος ροής του διαλύματος/  
χρόνος ροής του διαλύτη

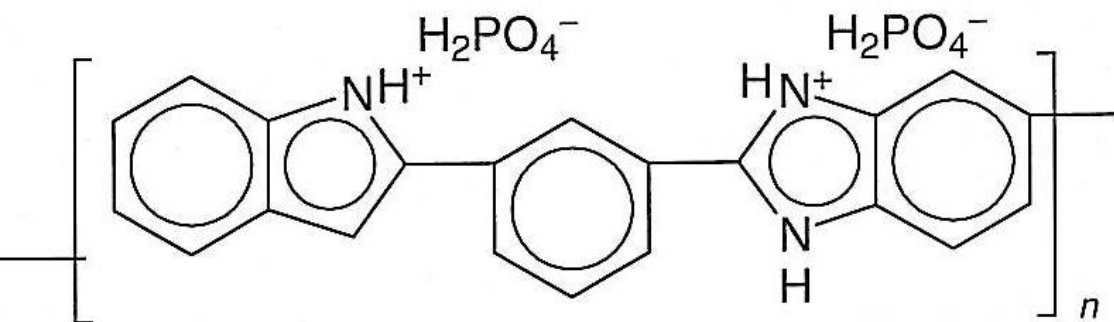
$$IV = \frac{\text{Χρόνος ροής του διαλύματος / χρόνος ροής του διαλύτη}}{\text{Συγκέντρωση διαλύματος σε g dl}^{-1}}$$

Το IV βρίσκεται από μετρήσεις του ιξώδους σε διάλυμα 0.5 %κ.βτου πολυμερούς διαλυμένο σε ένα διαλύτη (συμπυκνωμένο θειικό οξύ για το PBI)

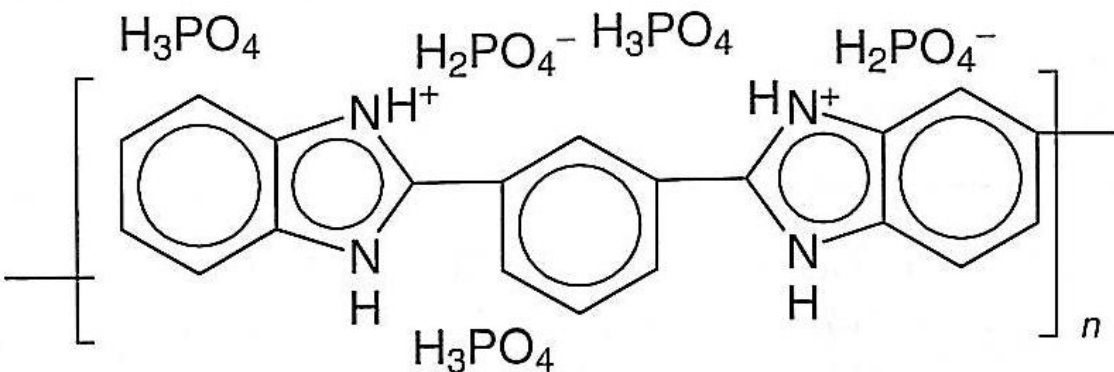


## PEM fuel cells

### Σύστημα Poly-Benz-Imidazole (PBI) / $\text{H}_3\text{PO}_4$



Εισαγωγή 2 mol φωσφορικού οξέος  
ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα



5 mol φωσφορικού οξέος  
ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα





## PEM fuel cells

### Υμένια PBI με εισαγωγή $\text{H}_3\text{PO}_4$

Η μοριακότητα του οξέως καθορίζει το ποσό της τελικής εισαγωγής οξέως (doping level) στη μεμβράνη

Για παράδειγμα βύθιση σε 5M διαλύματος οξέως προσδίδει επίπεδο εισαγωγής (doping level) περίπου 3 mol οξέως ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα

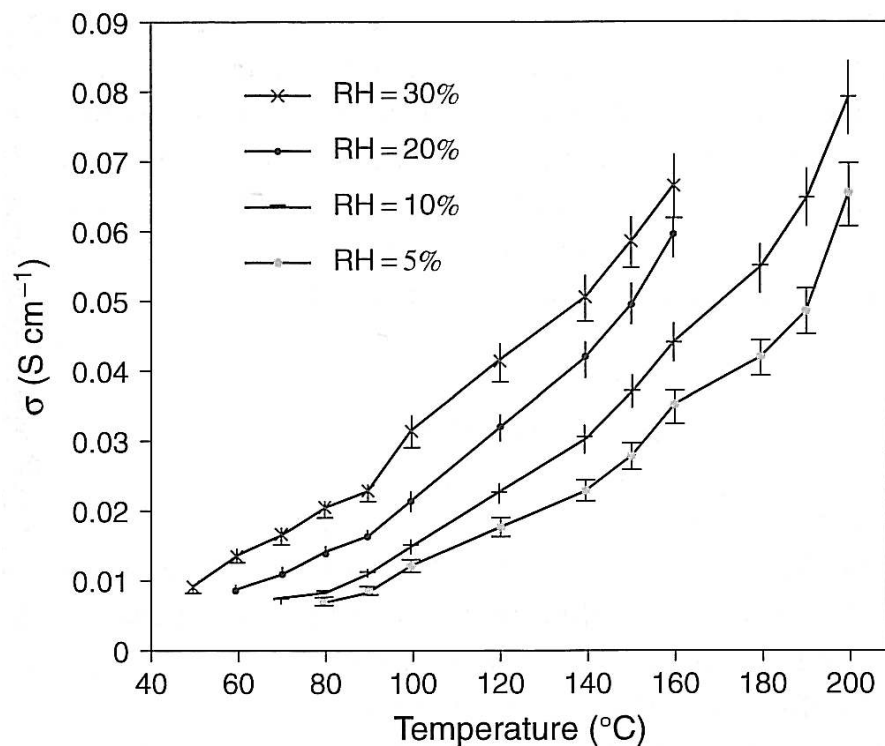
→ This is termed 300 mol% doping level

Αυτή η μέθοδος αποδίδει ένα επίπεδο εισαγωγής των 520 mol% φωσφορικού οξέος με βύθιση σε 11M οξικού διαλύματος

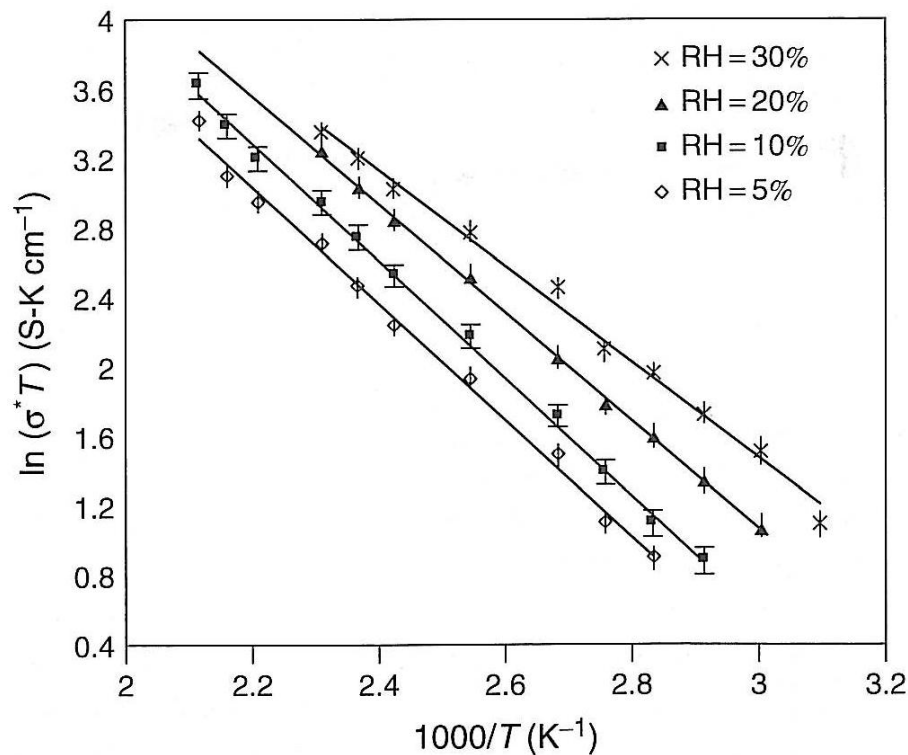


## PEM fuel cells

### Ιοντική αγωγιμότητα και ιδιότητες μεταφοράς του PBI



Αγωγιμότητα του PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
630 % doping level



Διάγραμμα Arrhenius του PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
σε 630 % doping level  
σ αυξάνει με τη σχετική υγρασία RH



## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες

- Ενσωμάτωση ενός ανόργανου στερεού σε ένα οργανικό πολυμερές που αποτελεί τη μήτρα (as a matrix)
  - Τα ανόργανα στερεά μπορεί να έχουν ιδιότητες πρωτονιακής αγωγιμότητας (αλλά όχι πάντοτε). Στην περίπτωση αυτή το στερεό είναι γενικά όξινο
  - Σε άλλες περιπτώσεις (Zirconia, Silica, Titania) το ανόργανο συστατικό δεν είναι πρωτονιακός αγωγός



## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες

- Ενσωμάτωση ενός ανόργανου στερεού σε ένα οργανικό πολυμερές που αποτελεί τη μήτρα (as a matrix)
  - Ο όρος „Σύνθετο - COMPOSITE“ χρησιμοποιείται για να περιγράψει όλες τις μεμβράνες που σχετίζονται με ανόργανα και οργανικά συστατικά
  - Ο όρος „υβριδικός - HYBRID“ χρησιμοποιείται για μεμβράνες που χαρακτηρίζονται από ανάμειξη σε νανοκλίμακα



## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες

- Αρκετοί λόγοι για ανάπτυξη σύνθετων μεμβρανών
  - Υδρόφιλο ανόργανο στερεό βοηθά στη βελτίωση της διαχείρισης του νερού....  
βελτιώνοντας την αυτο-ύγρανση της μεμβράνης στην πλευρά της ανόδου
    - Ενισχύοντας την διάχυση του νερού από την αντίθετη μεριά (back-diffusion of water) που παράγεται στην κάθοδο
    - Ελαττώνοντας την ηλεκτροοσμωτική έλξη



## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες

- Προετοιμασία σύνθετων μεμβρανών με μείξη των ανόργανων και οργανικών συστατικών

#### 3 βήματα

1. Ανάμειξη των προσχηματισμένων πρωtonιακών αγωγών με ένα πολυμερικό διάλυμα
2. Film casting
3. ξήρανση
  - Πρωtonιακοί αγωγοί,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 \rightarrow$

Για διαχείριση νερού με 5 %κ.β.

Για βελτίωση της πρωtonιακής αγωγής απαιτούνται 30-70 %κ.β  
 $\rightarrow$  προβλήματα με μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης





## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες

- Προετοιμασία συνθετικών μεμβρανών με in-situ σχηματισμό του ανόργανου συστατικού

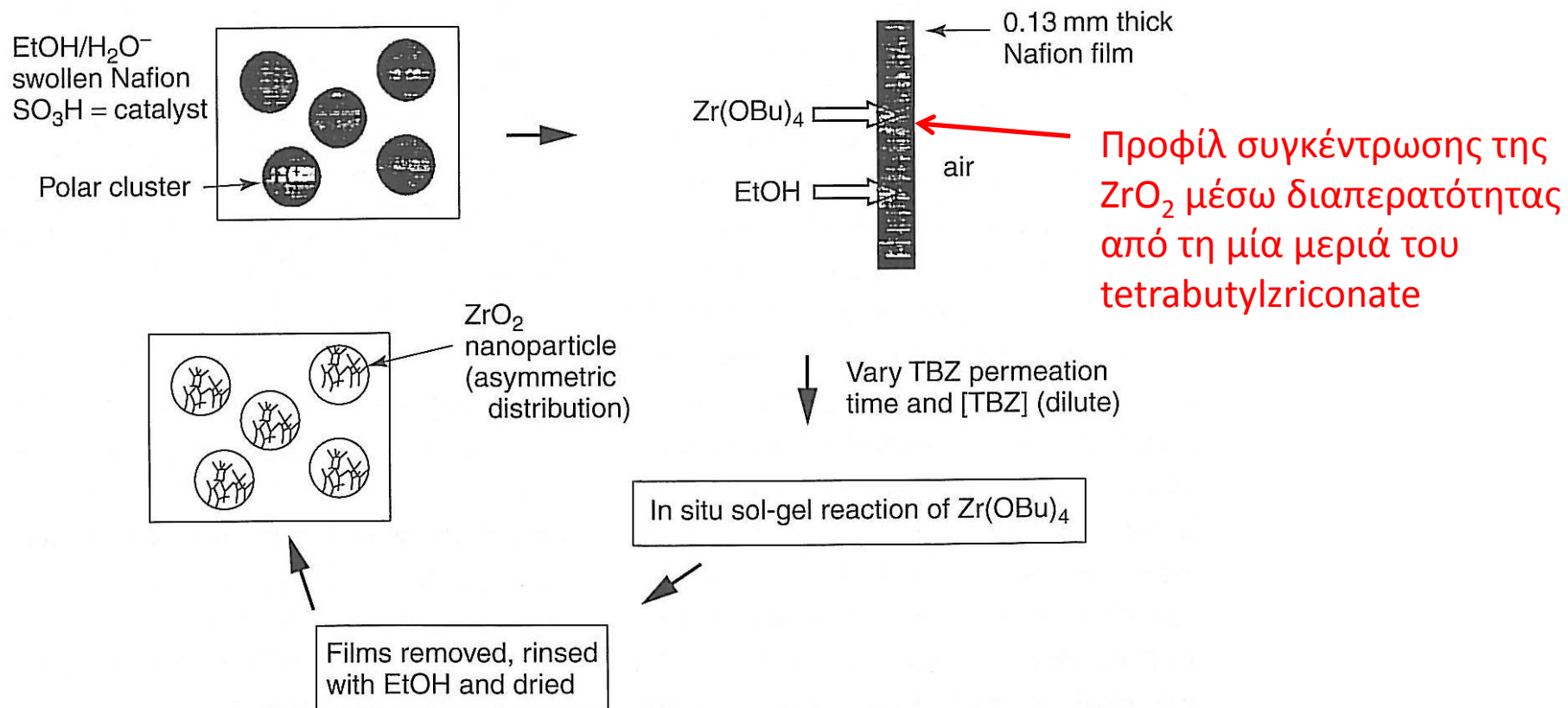
Προετοιμασία In-situ μέσα στην οργανική φάση με καθίζηση, ή υδρόλυση και συμπύκνωση των οργανομεταλλικών προδρόμων σε διαδικασία sol/gel

Ανάπτυξη In-situ των ανόργανων υλικών σε π[ροσχηματισμένη πολυμερική μεμβράνη



## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες



Σχηματική απεικόνιση του υβριδικού σχηματισμού μεμβράνης Nafion<sup>®</sup>/ZrO<sub>2</sub> μέσω αντίδρασης in-situ sol/gel σε προσχηματισμένη μεμβράνη



## PEM fuel cells

### Ανόργανες/οργανικές σύνθετες μεμβράνες

#### Συμπέρασμα

##### ➤Βελτίωση σε →

- Ιδιότητες πρωτονιακών αγωγών
- Διαχείριση νερού

##### ➤Παράταση του εύρους της θερμοκρασίας λειτουργίας

##### ➤Μείωση του cross-over του καυσίμου



## PEM fuel cells

# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts

- Κράματα Pt ως καταλύτες για την αντίδραση μείωσης οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction)
  - Τα ενισχυμένα κράματα με άνθρακα του Pt σαν καταλύτες ORR ήταν πρωτοπόρα το 1970 από τον United Technologies Corporation (UTC) για εφαρμογές στα PAFC
  - Αυτλη η κλάση των καταλυτών βρέθηκε να είναι πιο ενεργή και σταθερή στο διαβρωτικό περιβάλλον των καθόδων των PAFC από ενισχυμένους ή μη καταλύτες Pt



## PEM fuel cells

# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts

- Κράματα Pt ως καταλύτες για την αντίδραση μείωσης οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction)
  - Με τις πιο πρόσφατες βελτιώσεις στις μεμβράνες για HT PEM FC ( $\rightarrow$  PBI)  
δεν ήταν κάτι καινοτόμο ότι τα κράματα Pt έχουν ερευνηθεί ως καταλύτες καθόδου



## PEM fuel cells

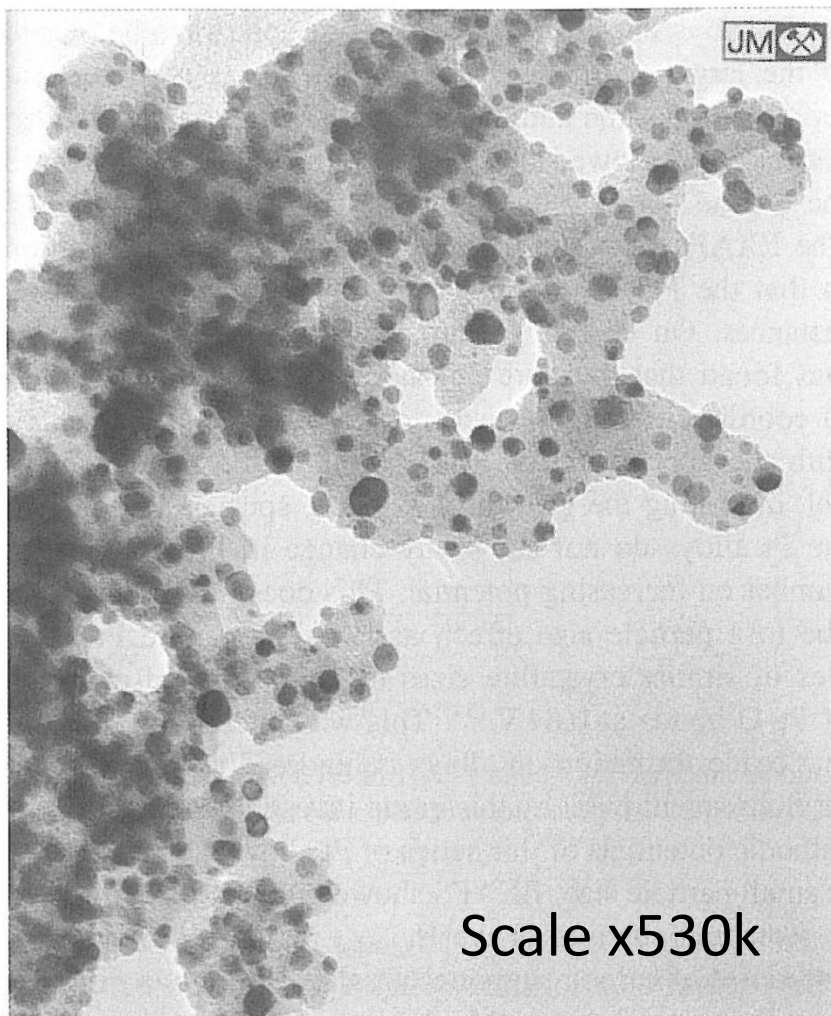
# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts

- Κράματα Pt ως καταλύτες για την αντίδραση μείωσης οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction)
  - Η χρήση των carbon blacks (συντά Vulcan XC72R σαν υλικό υποστήριξης επιτρέποντας στο Pt να έχει μεγάλη διασπορά → μεγιστοποίηση της ενεργής επιφάνειας
  - Παρόλο της αρχικής καλής ενεργότητας, οι καταλύτες καθαρού Pt φάνηκαν να χάνουν την ενεργότητά τους με το χρόνο εξαιτίας της έλλειψης της ενεργής επιφάνειας από τη συσσωμάτωση σωματιδίων Pt (catalyst sintering)



## PEM fuel cells

# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts



Εικόνα TEM ενός 40 %κ.β.  
Pt/Cr (75:25 ατομική  
αναλογία) καταλύτη  
θερμικά επεξεργασμένου  
(annealed) στους 900 °C  
σε N<sub>2</sub>



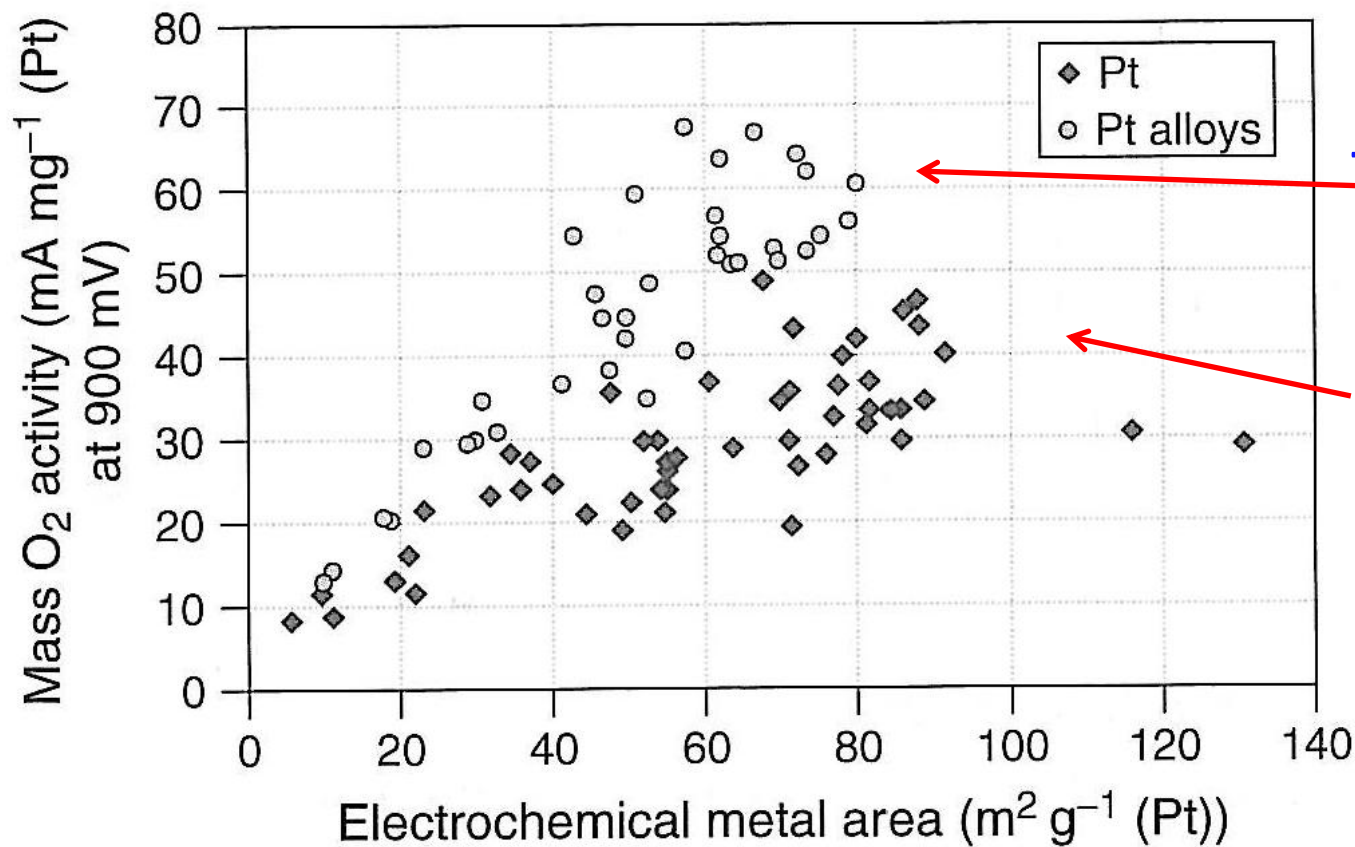
## PEM fuel cells

# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts

- Το 1980 οι πρώτοι καταλύτες Pt με άνθρακα
- Τον ίδιο χρόνο πατέντες για κράματα Pt ως καταλύτες (Pt / V) – σταθερά > 1200 h λειτουργία
- Τη δεκαετία 1980 επιπλέον βελτιώσεις οδήγησαν σε τριπλούς σχηματισμούς → Pt/Co/Cr διατεταγμένης δομής – σταθερά > 9000 h σε σχέση με τα προηγούμενα!!!
- Άλλα τριπλά κράματα...: Pt/Ir/Cr, Pt/Rh/Fe

## PEM fuel cells

## Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts



Τα κράματα Pt έχουν  
1.5 – 2 φορές  
καλύτερη απόδοση  
από το καθαρό Pt

Διάγραμμα ενεργότητας μάζας καταλυτών Pt και κραμάτων Pt για μείωση οξυγόνου στα 900 mV σαν συνάρτηση της ηλεκτροχημικής μεταλλικής επιφάνειάς τους.



## PEM fuel cells

# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts

- Σε πολλά συστήματα η ενεργή επιφάνεια των κραμάτων είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη του καθαρού Pt → ορισμός της ειδικής ενεργότητας (**Specific Activity**)

$$\text{SpecificActivity} = \frac{\text{MassActivity}}{\text{ElectrochemicalArea}}$$

Ενεργότητα μάζας (Mass Activity)

→ ρεύμα ανά μάζα του Pt ανα γεωμετρική ενεργότητα

Ηλεκτρογεοχημική επιφάνεια (Electgrochemical Area)

→ ενεργή επιφάνεια ανά μάζα του Pt ανα γεωμετρική ενεργότητα



## PEM fuel cells

# Ηλεκτροκαταλύτες – Electro catalysts

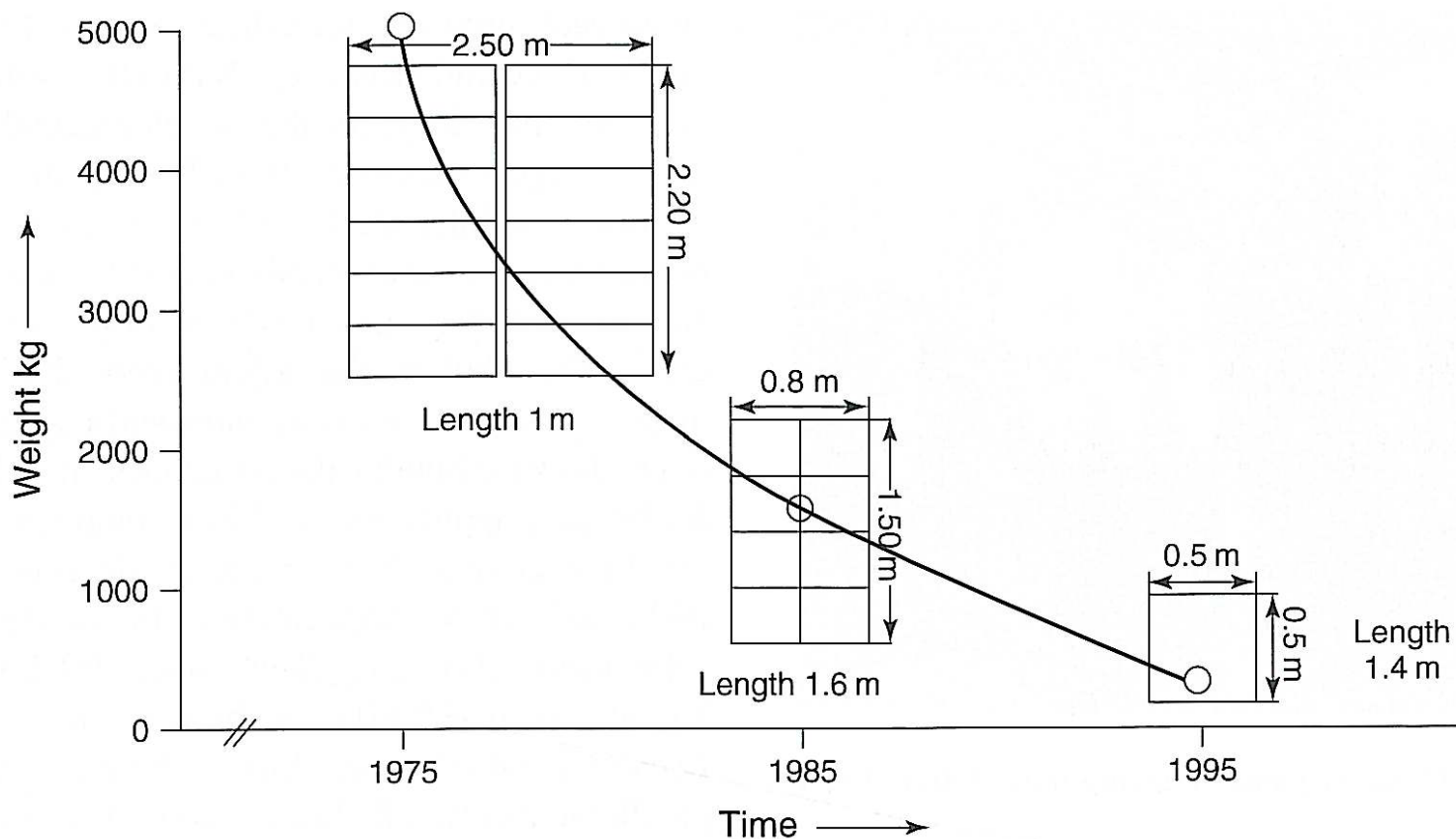
## Ειδική ενεργότητα - Specific Activity

Ότι όφελος παρατηρείται στην ενεργότητα μάζας, πολλαπλασιάζεται σε ότι αφορά την ειδική ενεργότητα. Γενικά, βελτιώσεις των 2-4 φορές στην ειδική ενεργότητα για τα κράματα του Pt έχουν παρατηρηθεί. Η ειδική ενεργότητα θεωρήθηκε ότι αποδίδει την καλύτερη αναπαράσταση της εγγενούς (intrinsic) κινητικής ενεργότητας του καταλυτη, καθώς είναι η καλύτερη διαθέσιμη μέτρηση όταν συμπεριληφθούν οι επιπτώσεις της επιφάνειας του καταλύτη και η δομή των ηλεκτροδίων.



## Σύγκριση

### AFC - PEMFC



Αύξηση του όγκου και απόδοση συγκεκριμένου βάρους



## Χρ. Αργυρούσης - Εργαστήριο Τεχνολογίας Ανόργανων Υλικών







# Molten Carbonate Fuel Cells

## MCFC



## Οργανόγραμμα

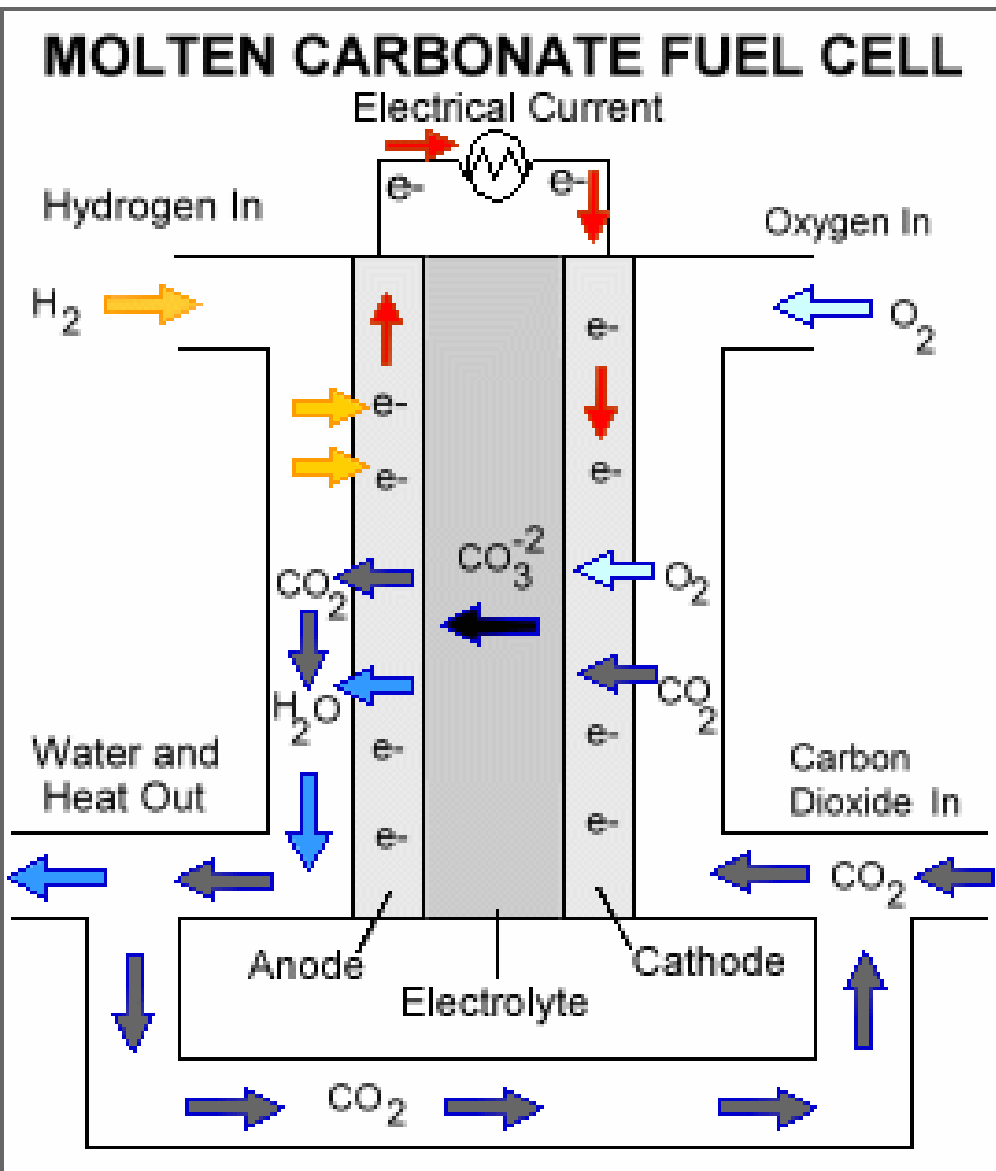
### ❖ MCFC

- ❖ Αρχές λειτουργίας
- ❖ Σχεδιασμός κελιού
- ❖ Υλικά
- ❖ Μοντέλα



## MCFC

# Molten Carbonate Fuel Cells και Συστήματα



Κάυσιμο  $\rightarrow$  υδρογόνο, φυσικό αέριο  
coal gas (internal reforming)

οξειδωτικό  $\rightarrow$  οξυγόνο

$CO_2 \rightarrow$  χρησιμοποιείται για τη  
δημιουργία  
ανθρακικών ανιόντων

Θεωρητικά το  $CO_2$  μπορεί να  
ανκυκλωθεί αλλά πρακτικά  
χρησιμοποιείται νέο  $CO_2$  από  
εργοστάσια αποτέφρωσης

Συχνά τα συστήματα MCFC  
συνδυάζονται με εργοστάσια  
αποτέφρωσης



## MCFC

# Molten Carbonate Fuel Cell

Επινοήθηκαν στη δεκαετία 1960

Αποτελούν έναν από τους πιο ελκυστικούς  
τύπους fuel cell

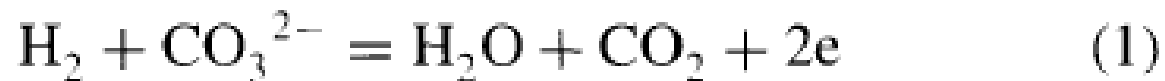
Μέχρι τώρα

Το μόνο που, πρακτικά, δουλεύει αποδοτικά  
υπό πραγματικές συνθήκες σε σε  
εργοστάσια επίδειξης



## MCFC

Στην άνοδο το υδρογόνο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και σχηματίζεται  $\text{CO}_2$ :



Στην κάθοδο το οξυγόνο μειώνεται ηλεκτροχημικά και υπάρχει κατανάλωση  $\text{CO}_2$ : το υδρογόνο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά και  $\text{CO}_2$  σχηματίζεται



Η ολική αντίδραση αποδίδεται ως εξής:





## MCFC

### Molten Carbonate Fuel Cell

Η ολική αντίδραση στα MCFCs είναι παρόμοια με τις αντιδράσεις σε άλλα fuel cells.

Ωστόσο, στα MCFC έχουμε παραγωγή  $\text{CO}_2$  στο χώρο της ανόδου και κατανάλωση  $\text{CO}_2$  στο χώρο της καθόδου



## MCFC

Ένα σύστημα ανακύκλωσης  $\text{CO}_2$  αποτελεί ένα συγκεκριμένο σύστημα για MCFC

Το  $\text{CO}_2$  μεταφέρεται από το χώρο αερίου της καθόδου προς το χώρο αερίου της ανόδου και συγκεντρώνεται σαν καυσαέριο

Η ίδια αρχή μπορεί να εφαρμοστεί για το διαχωρισμό  $\text{CO}_2$  από τον αέρα!

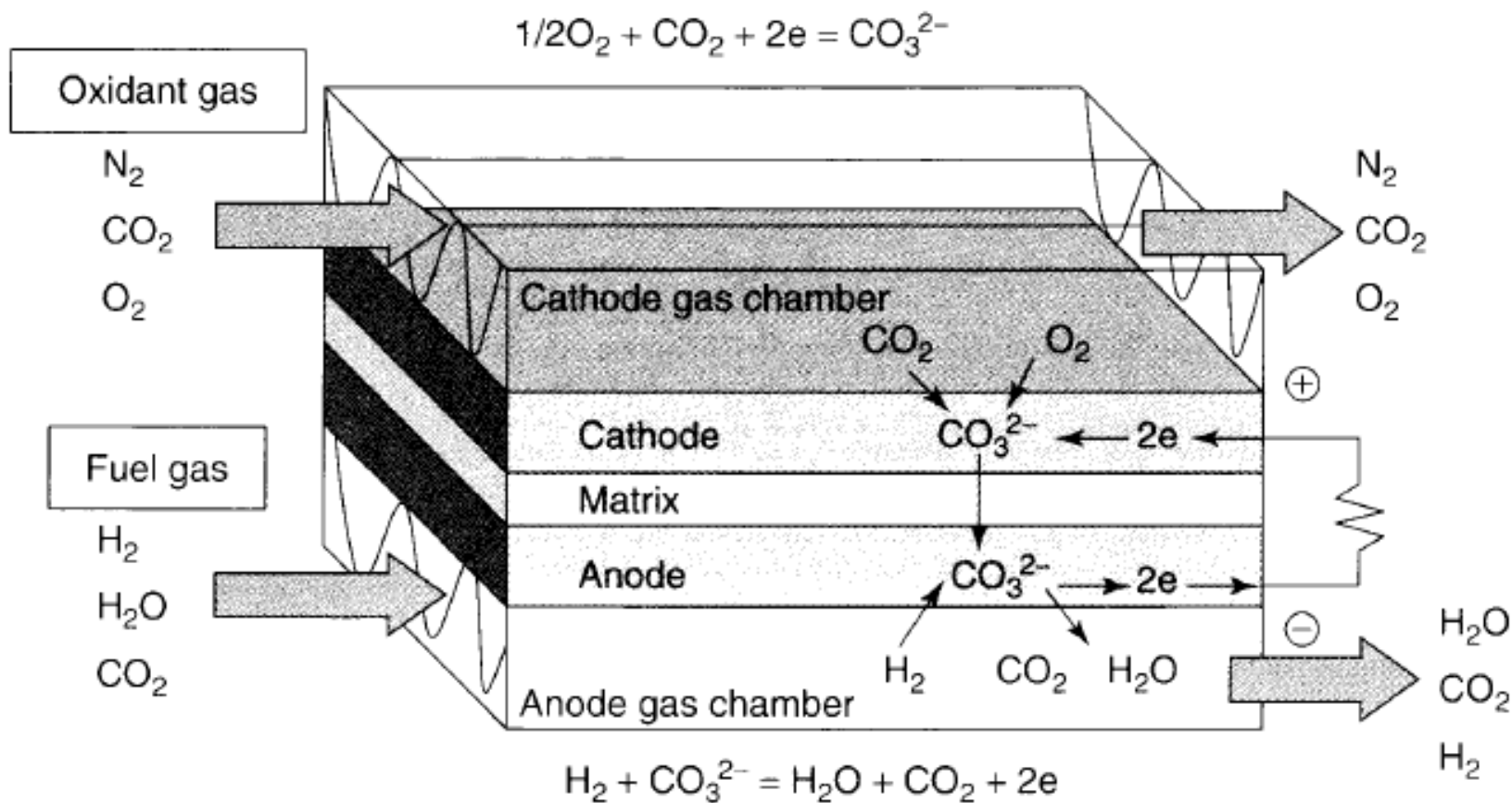
Στα διαστημικά οχήματα MCFC ικανοποιούν τη λειτουργία καθαρισμού αέρα από  $\text{CO}_2$





# MCFC

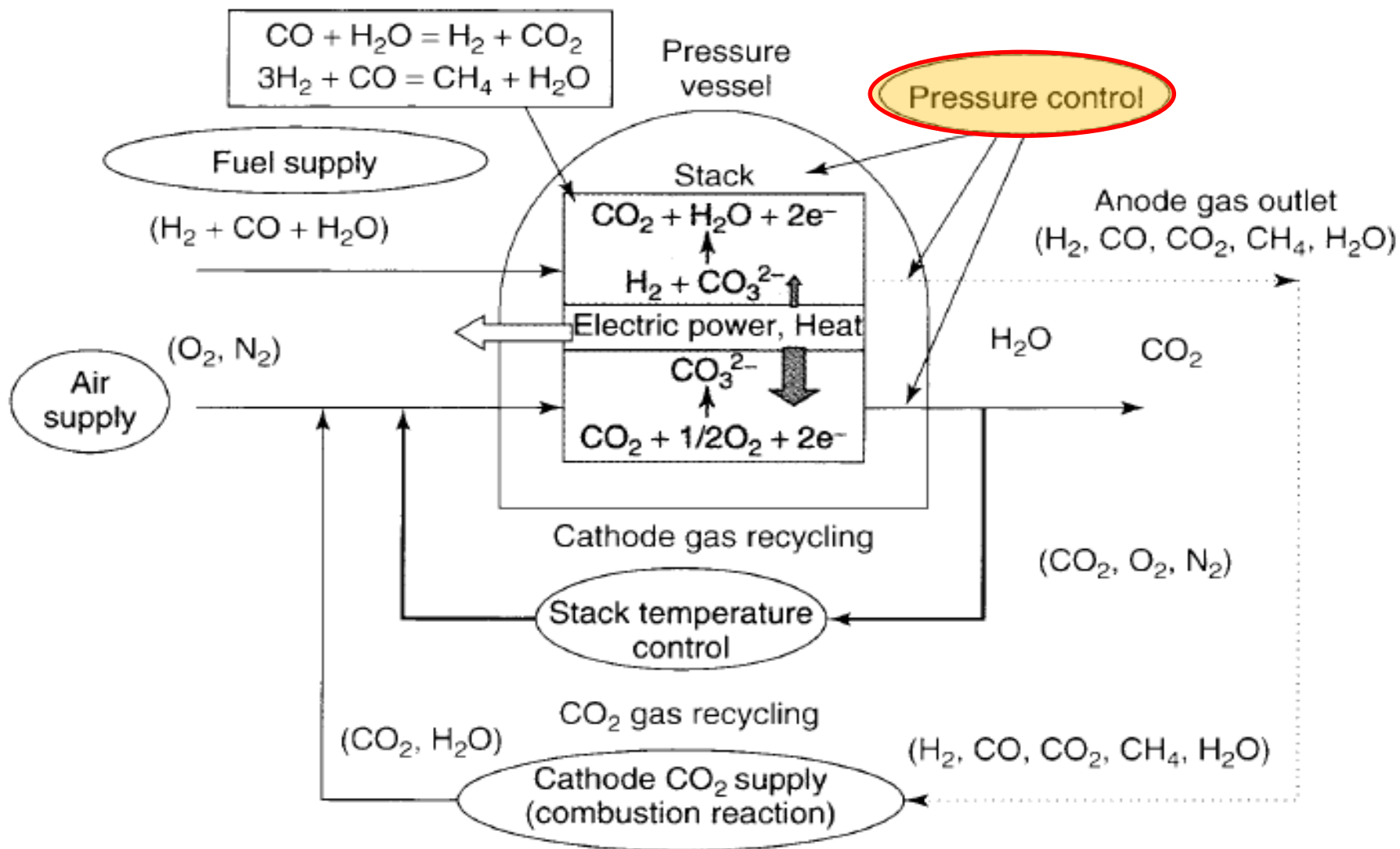
## Molten Carbonate Fuel Cell





# MCFC

## Σύστημα Ελέγχου MCFC





## Έλεγχος πίεσης σφραγίσματος και αερίων - Sealing and gas pressure control

**Στα MCFC δεν χρησιμοποιείται στεγανοποιητικό!**

Εφαρμόζεται υγρή σφράγιση → βασίζεται στηω επιφανειακή τάση του υγρού ηλεκτρολύτη!!

Το μέγεθος πόρων της μήτρας είναι  $<0.1 \mu\text{m}$  και διατηρεί τον ανθρακικό ηλεκτρολύτη ισχυρό →

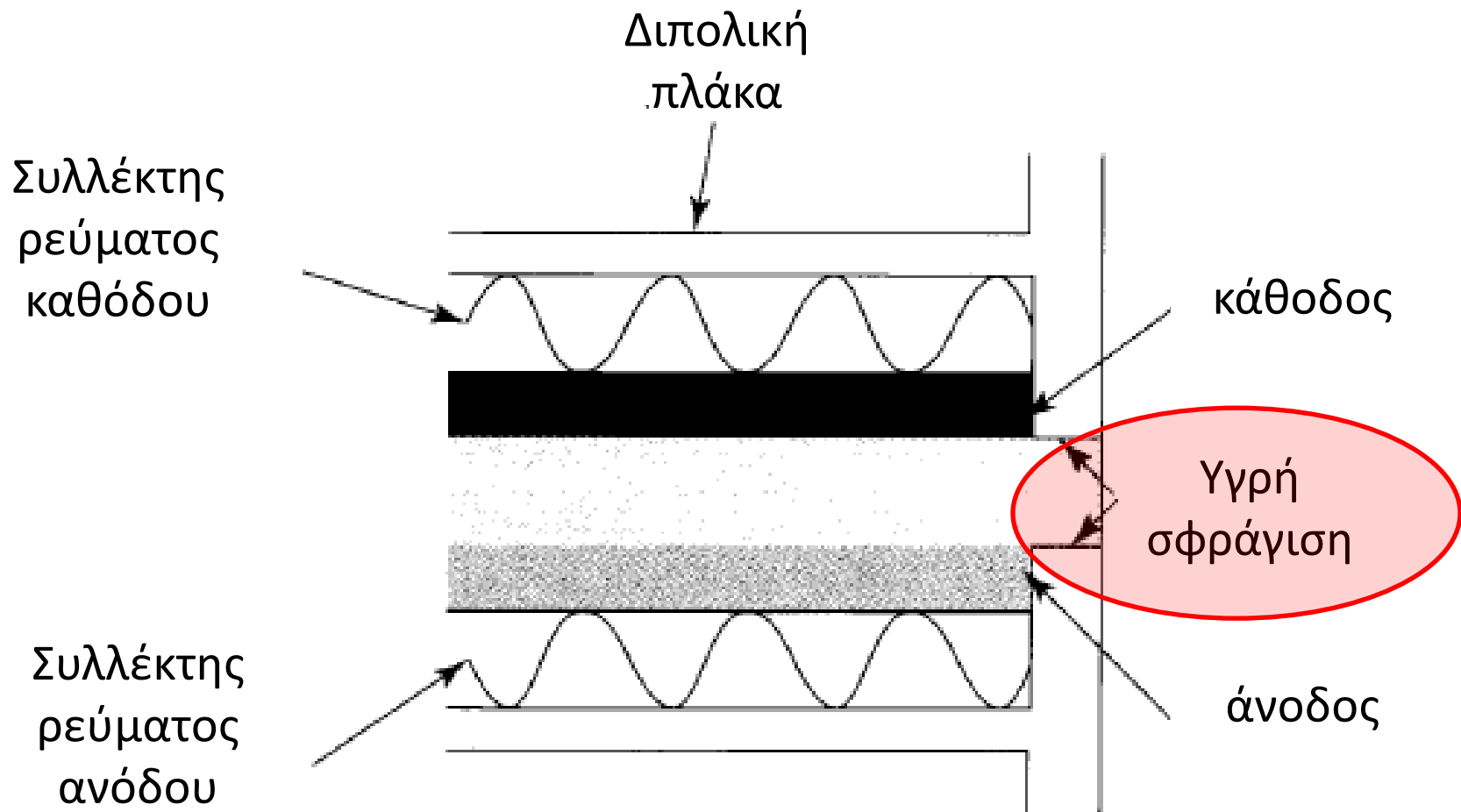
Αντέχει τη διαφορά πίεσης ανάμεσα στα αέρια της καθόδου και της ανόδου.

Εφόσον η επιφανειακή τάση δεν είναι τόσο μεγάλη, ο έλεγχος της πίεσης στα MCFC είναι σημαντικός



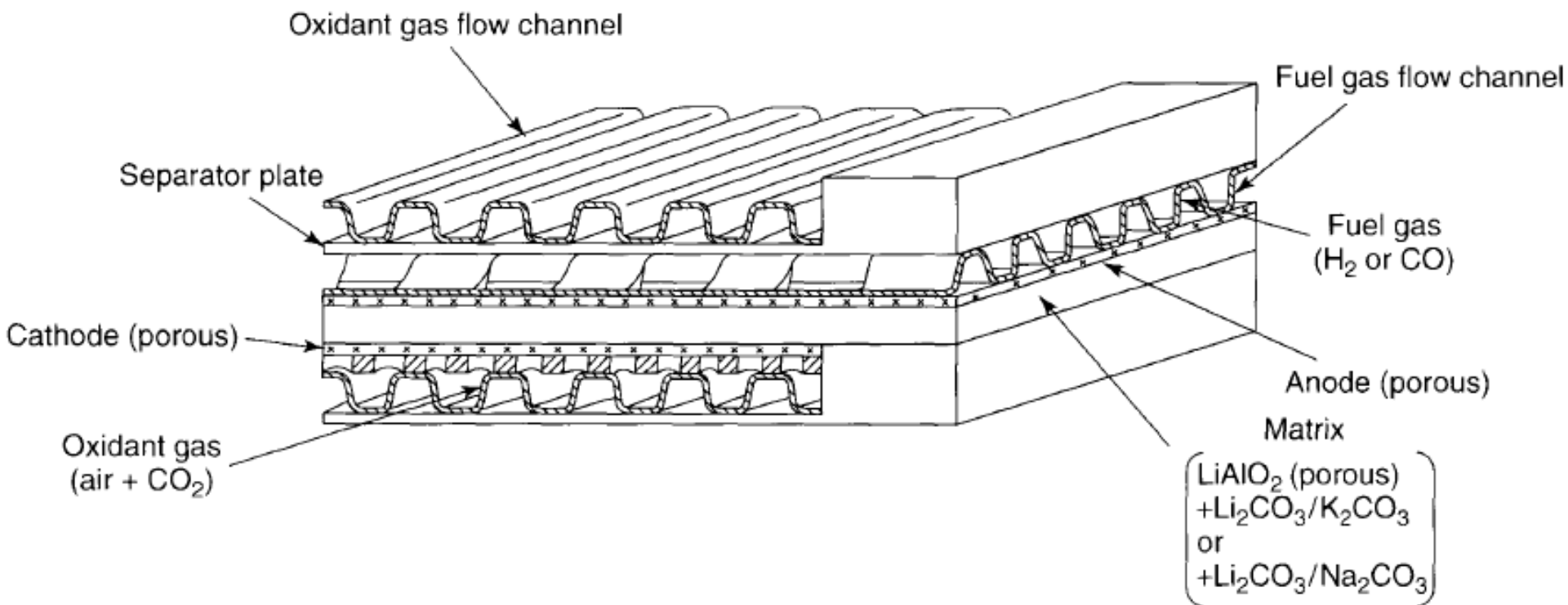
# MCFC

## Οργανόγραμμα ενός MCFC



# MCFC

## Δομή ενός MCFC





## MCFC

### Τυπικές προδιαγραφές ενός MCFC

|                       |                                                     |                                                                                                         |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Άνοδος                | Υλικό:<br>Μέσο μέγεθος πόρων:<br>Πορώδες:<br>Πάχος: | 0,7-1,0 mm<br>Ni/Cr, Ni/Al<br>6μm<br>56%                                                                |
| Κάθοδος               | Υλικό:<br>Μέσο μέγεθος πόρων:<br>Πορώδες:<br>Πάχος: | NiO<br>8μm<br>77%<br>0,7-1,0 mm                                                                         |
| Μήτρα                 | Ηλεκτρολύτης:<br>Υλικό:<br>Πορώδες:<br>Πάχος:       | (62Li/38K)CO <sub>3</sub> , (50/Li/50Na)CO <sub>3</sub><br>α, γ-LiAlO <sub>2</sub><br>60%<br>0,5-1,0 mm |
| Διαχωριστική<br>πλάκα | Υλικό:<br>Δομή:                                     | SUS310S, SUS316L, Ni<br>Λεπτές πλάκες (<1mm)                                                            |



## MCFC

Όπως και σε άλλα fuel cells, αντιμετωπίζουμε προβλήματα υλικών και στα MCFCs

Αυτά τα προβλήματα σχετίζονται με την αποσάθρωση (degradation) των υλικών και κατ'επέκταση τη μείωση της απόδοσης του κελιού

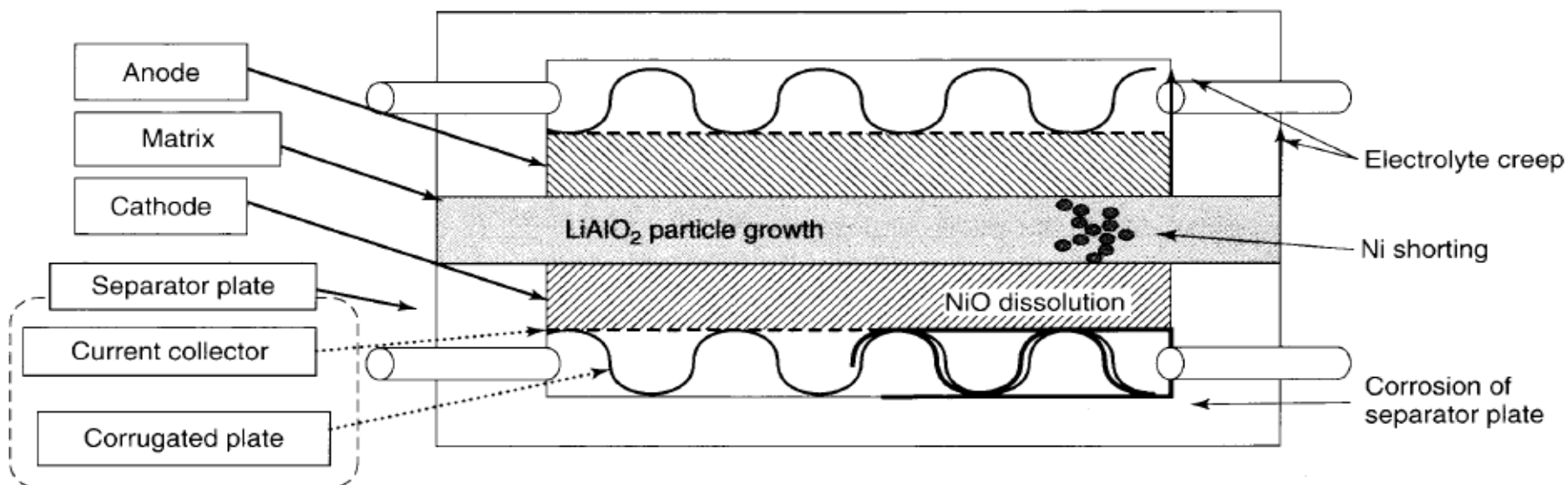




## MCFC

### Περιοριστικοί παράγοντες ζωής στα MCFC

| ΥΛΙΚΟ                                   | ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ                                                                                      | ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ                                                                                               | ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ                                                            |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Άνοδος (Ni/Al, Cr)                      | -                                                                                                          |                                                                                                         |                                                                                |
| Κάθοδος (NiO+α)                         | <ul style="list-style-type: none"><li>• Διάλυση στον ηλεκτρολύτη</li><li>• Απόθεση Ni ως μέταλλο</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Μείωση της επιφάνειας αντίδρασης</li><li>• Έλλειμα Ni</li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>• Αύξηση έντασης ρεύματος</li></ul>      |
| Ηλεκτρολύτης (α, γ-LiAlO <sub>2</sub> ) | <ul style="list-style-type: none"><li>• Αύξηση σωματιδίων</li><li>• Ενίσχυση μεγέθους πόρων</li></ul>      | <ul style="list-style-type: none"><li>• Ολίσθηση του ηλεκτρολύτη από τη μήτρα</li></ul>                 | <ul style="list-style-type: none"><li>• Αύξηση εσωτερικής αντίστασης</li></ul> |
| Διαχωριστική πλάκα (Ni, SUS310,316)     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Διάβρωση από τον ηλεκτρολύτη</li></ul>                             | <ul style="list-style-type: none"><li>• Απώλεια ηλεκτρολύτη</li></ul>                                   | <ul style="list-style-type: none"><li>Αύξηση εσωτερικής αντίστασης</li></ul>   |

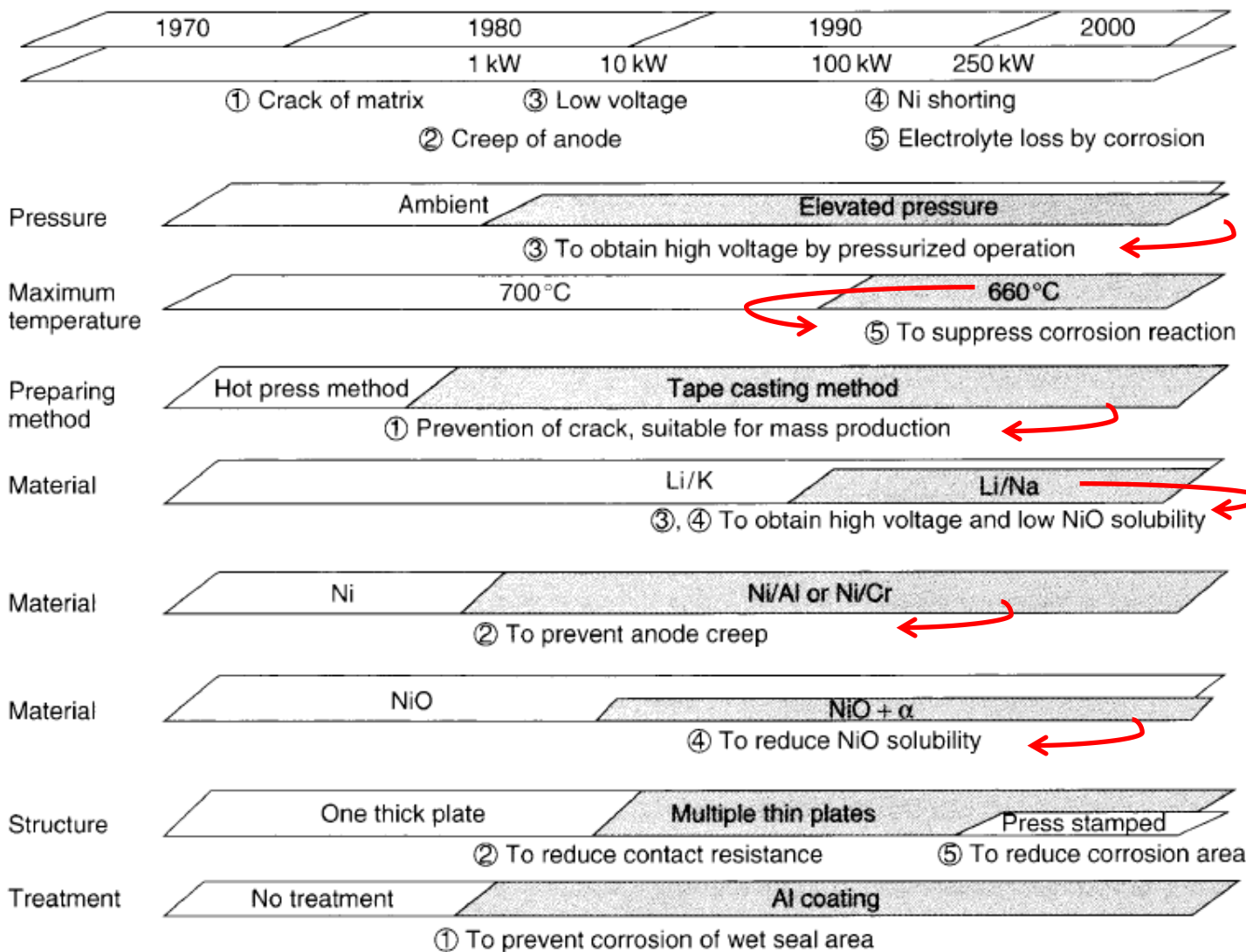




# MCFC

## Τάσεις των υλικών και συνθηκών λειτουργίας στα MCFC

- Απόδοση
- προβλήματα
- Συνθήκες λειτουργίας
- μήτρα
- άνοδος
- κάθοδος
- Διαχωριστική ή πλάκα





## MCFC

### Υλικά ανόδου

Το υλικό της ανόδου πρέπει να παρουσιάζει ηλεκτροχημική καταλυτική συμπεριφορά και πρέπει να είναι σταθερό κατά τις συνθήκες λειτουργίας των MCFC

Η πορώδης πλάκα κράματος Ni χρησιμοποιείται ως άνοδος αφού το νικέλιο είναι ένας εξαιρετικός ηλεκτροχημικός καταλύτης

Υπό συνθήκες λειτουργίας το πορώδες νικέλιο διαβρέχεται μερικώς από το ανθρακικό ηλεκτρολύτη και έχει μία μεγάλη επιφάνεια αντίδρασης (Triple Phase Interface)



## MCFC

### ... Υλικά ανόδου

Η καθαρή πορώδης πλάκα Νικελίουδεν έχει μεγάλη μηχανική αντοχή →

Πυροσυσσωματώνεται και ολισθαίνει από συμπίεση έτσι ώστε να κρατήσει το κελί αεροστεγώς κλειστό.

Η ολίσθηση (Creep) αποτελούσε ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα (10 χρόνια πριν)

Ωστόσο, η προσθήκη Cr ή Al στο Ni αυξάνει τη μηχανική αντοχή → το κράμα Ni είναι αρκετά ισχυρό για να διατηρήσει τη μορφολογία κατά τη διάρκεια λειτουργίας



## MCFC

### Υλικά καθόδου

Τα υλικά της καθόδου θα πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και να είναι σταθερά υπό τις συνθήκες λειτουργίας

Η πορώδης πλάκα Ni εγκαθίσταται αρχικά → έπειτα οξειδώνεται σε NiO

→ Το NiO is lithiated από τον ανθρακικό ηλεκτρολύτη και μετατρέπεται σε lithiated NiO

Το Lithiated NiO έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και δρα ως κάθοδος

.... ωστόσο



## MCFC

### Υλικά καθόδου

Δυστυχώς το lithiated NiO είναι ελαφρώς διαλυτό στον ανθρακικό ηλεκτρολύτη →

Διαλύεται στον ηλεκτρολύτη σαν  $\text{Ni}^{2+}$

Τα  $\text{Ni}^{2+}$  στον ηλεκτρολύτη κατόπιν μειώνονται από  $\text{H}_2$  από τη μεριά της ανόδου →

προκύπτει μεταλλικό Ni που συσσωρεύεται στη μήτρα και γεφυρώνει την κάθοδο και την άνοδο

Το φαινόμενο αυτό καλείται

**NICKEL SHORTING**

.... λύση



## Υλικά καθόδου

Σε λειτουργία υπό πίεση το φαινόμενο **NICKEL SHORTING** αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα αφού το διάλυμα NiO επιταχύνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub>

Λύση(-εις)

- πρόσθετα όπως Mg ή Fe μειώνουν τη διαλυτότητα του NiO στον ανθρακικό ηλεκτρολύτη
- Αλλαγή στη σύνθεση του ηλεκτρολύτη
- Στον ηλεκτρολύτη Li/Na η στοίβα έχει 2x μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τον ηλεκτρολύτη Li/K εξαιτίας της μικρότερης διαλυτότητας του NiO στον ηλεκτρολύτη Li/Na





## MCFC

### Υλικά μήτρας

Η μήτρα αποτελείται από το τμήμα στήριξης του ηλεκτρολύτη και τον ηλεκτρολύτη

Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη είναι πολύ σημαντική έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγάλη απόδοση και διάρκεια ζωής

Στις μέρες μας δύο διαφορετικές συνθέσεις ηλεκτρολύτη (Li/Na and Li/K) χρησιμοποιούνται από τους κατασκευαστές κελιών. Έχουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες και η επιλογή τους εξαρτάται αυστηρώς από τις συνθήκες λειτουργίας

Η απόδοση της τάσης σε μεγάλες πιέσεις είναι υψηλότερη με τον ηλεκτρολύτη Li/Na παρά με τον Li/K



## MCFC

### Nickel shorting

Ο ρυθμός εναπόθεσης και διαλυτότητας του NiO σαν συνάρτηση της πίεσης λειτουργίας και της σύνθεσης του ηλεκτρολύτη

| ΟΛΙΚΗ ΠΙΕΣΗ<br>(atm) | ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ<br>Li/Na<br>(μοριακό<br>κλάσμα) | ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ<br>Li/K<br>(μοριακό<br>κλάσμα) | ΡΥΘΜΟΣ<br>ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ<br>( $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) |
|----------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 1                    | $4 \times 10^{-6}$                          | < $12 \times 10^{-6}$                      | 1,2-1,5                                                          |
| 7                    | $25 \times 10^{-6}$                         | < $45 \times 10^{-6}$                      | -                                                                |



## MCFC

### Υλικά υποστήριξης μήτρας - Matrix Support Materials

Η σταθερότητα της μήτρας είναι σημαντική επειδή πρέπει να δεχθεί τον ηλεκτρολύτη!!

Ο ηλεκτρολύτης είναι σταθερά κρατούμενος από τριχοειδείς δυνάμεις στη μήτρα και ελέγχεται από το μέγεθος των πόρων της εγκατάστασης.

Το  $\text{LiAlO}_2$  χρησιμοποιείται γενικά για υποστήριξη του ηλεκτρολύτη

**Θέμα:** η αύξηση κόκκων και η αλλαγή φάσης από  $\gamma$  σε  $\alpha$ -  $\text{LiAlO}_2$  μετά από 1000 ώρες λειτουργίας



## MCFC

Επίδραση της φύσης του ηλεκτρολύτη (μήτρα) στις  
ενέργειες ενεργοποίησης καθοδικών αντιδράσεων

| ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ    | ΣΥΝΘΕΣΗ<br>(% mol) | ΕΝΕΡΓΕΙΑ<br>ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ<br>(kcal mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|--------------------|--------------------------------------------------------|
| Ανθρακικό Li/Na | 52:58              | 16                                                     |
| Ανθρακικό Li/K  | 62:38              | 12,5                                                   |
| Ανθρακικό Li/Cs | 75:25              | ≈10                                                    |



## MCFC

### Υλικά διαχωρισμού πλακών

Οι διαχωριστικές πλάκες έχουν δύο σημαντικούς ρόλους:

1. Ηλεκτρική συνένωση των κελιών
2. Παροχή αερίου καυσίμου και οξειδωτικού αερίου στο χώρο της ανόδου και καθόδου αντίστοιχα

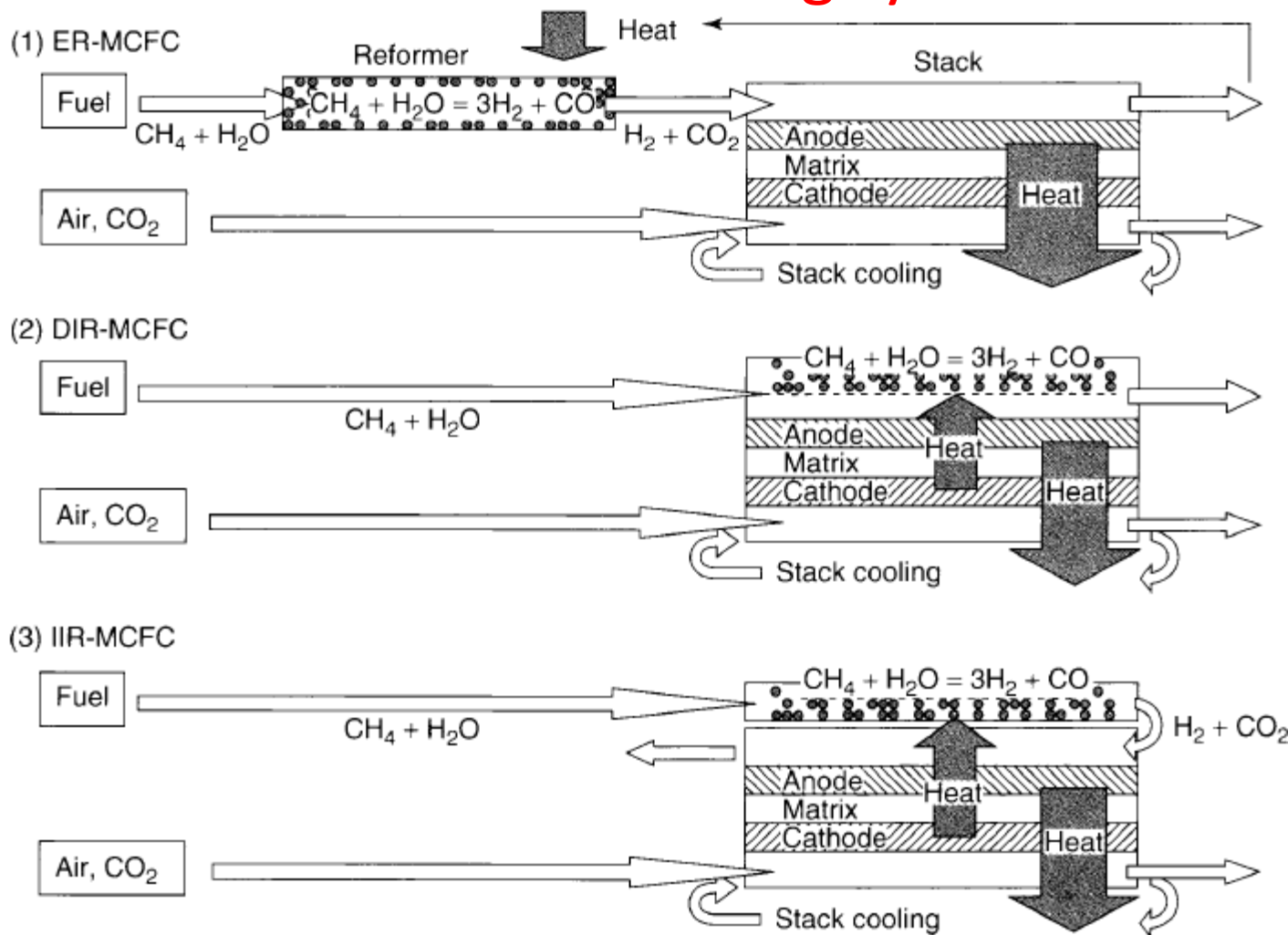
Τα υλικά πρέπει να έχουν αρκετή **αντίσταση στη διάβρωση**

Γενικά το Ni και ο ανοξείδωτος χάλυβας όπως ο SUS 310S και ο 316L επικαλυμμένοι με Ni χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την αντίσταση στη διάβρωση του χάλυβα



## MCFC

### Συστήματα αναμόρφωσης μεθανίου - Methane reforming systems



Εξωτερική  
αναμόρφωση

Άμεση  
εσωτερική  
αναμόρφωση

Έμμεση  
εσωτερική  
αναμόρφωση



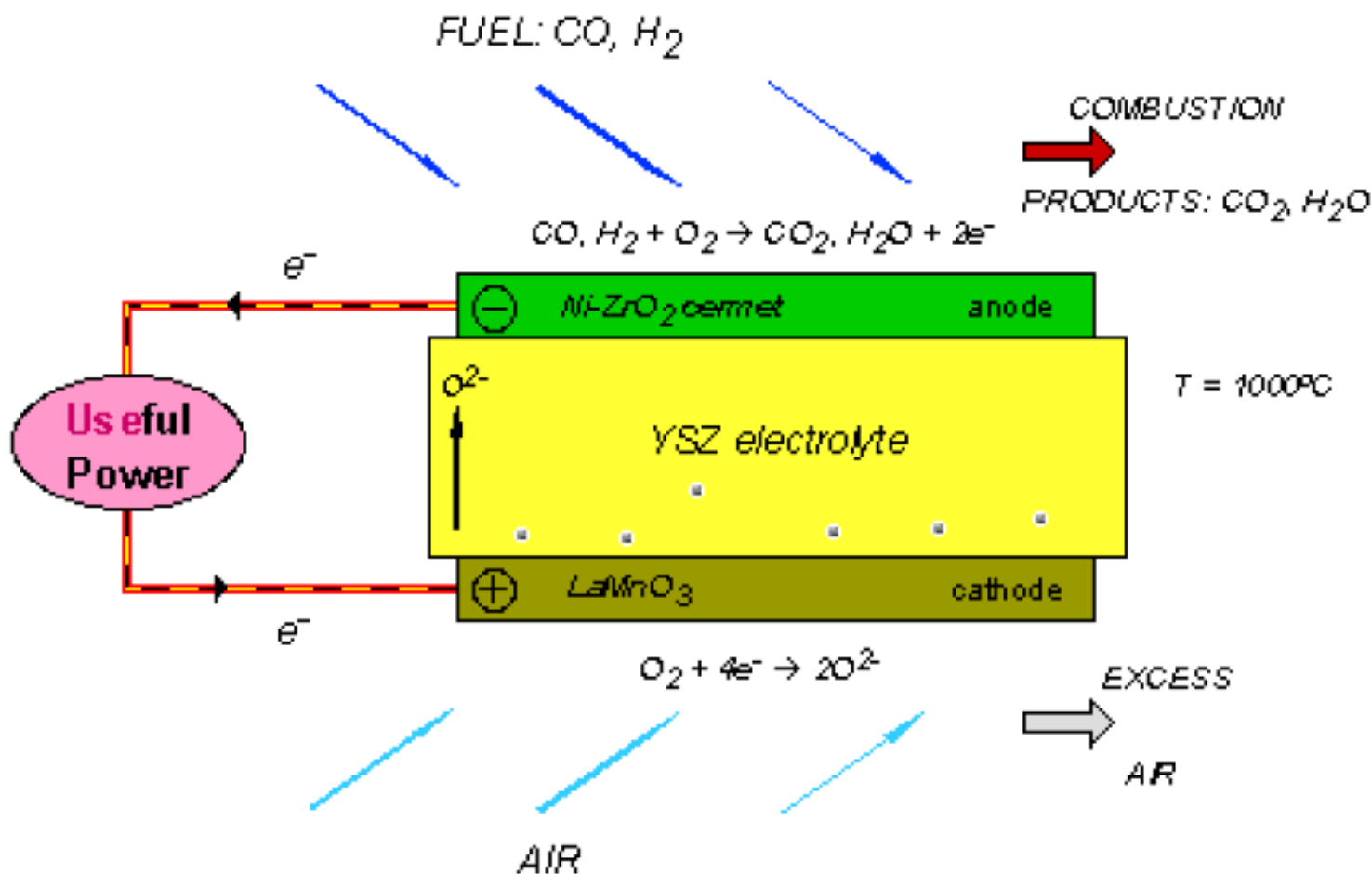
# Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)





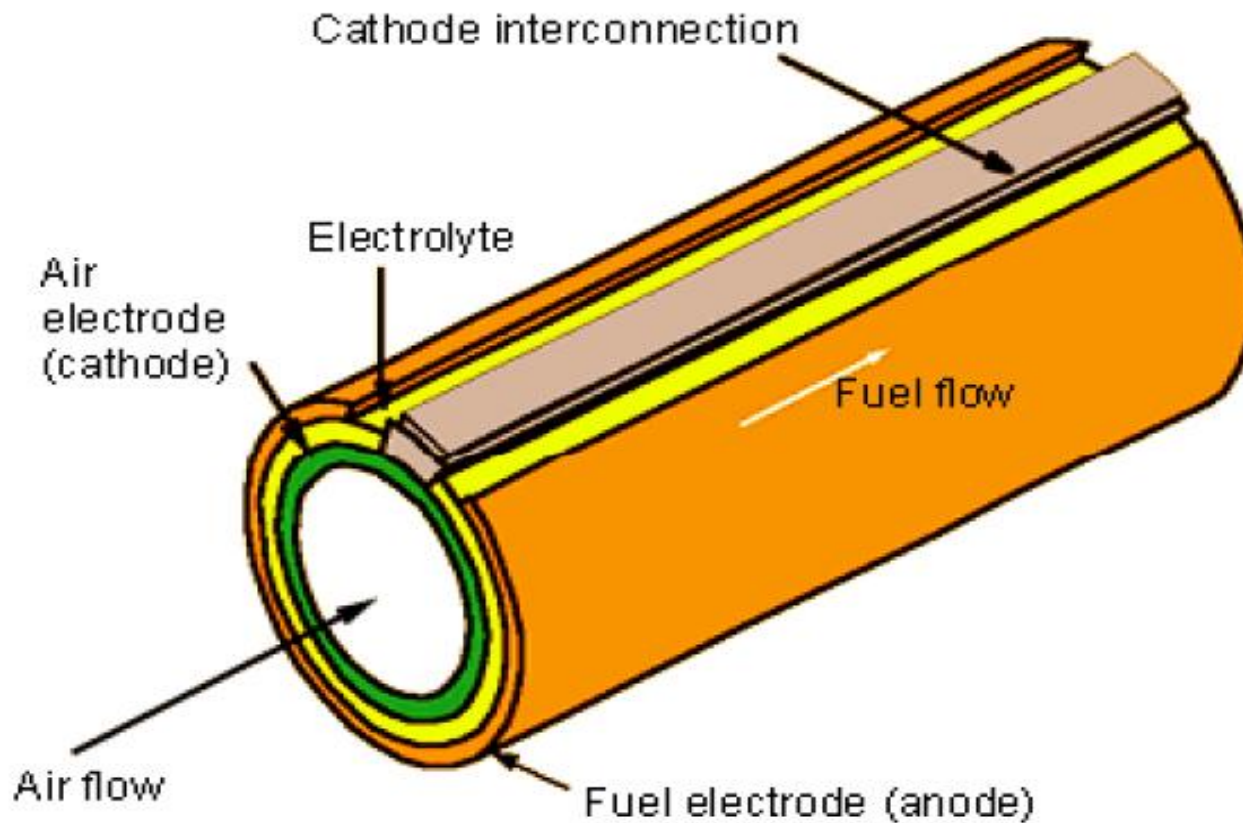
## SOFC

### Επίπεδη (planar) δομή ενός solid oxide fuel cell (SOFC)



## SOFC

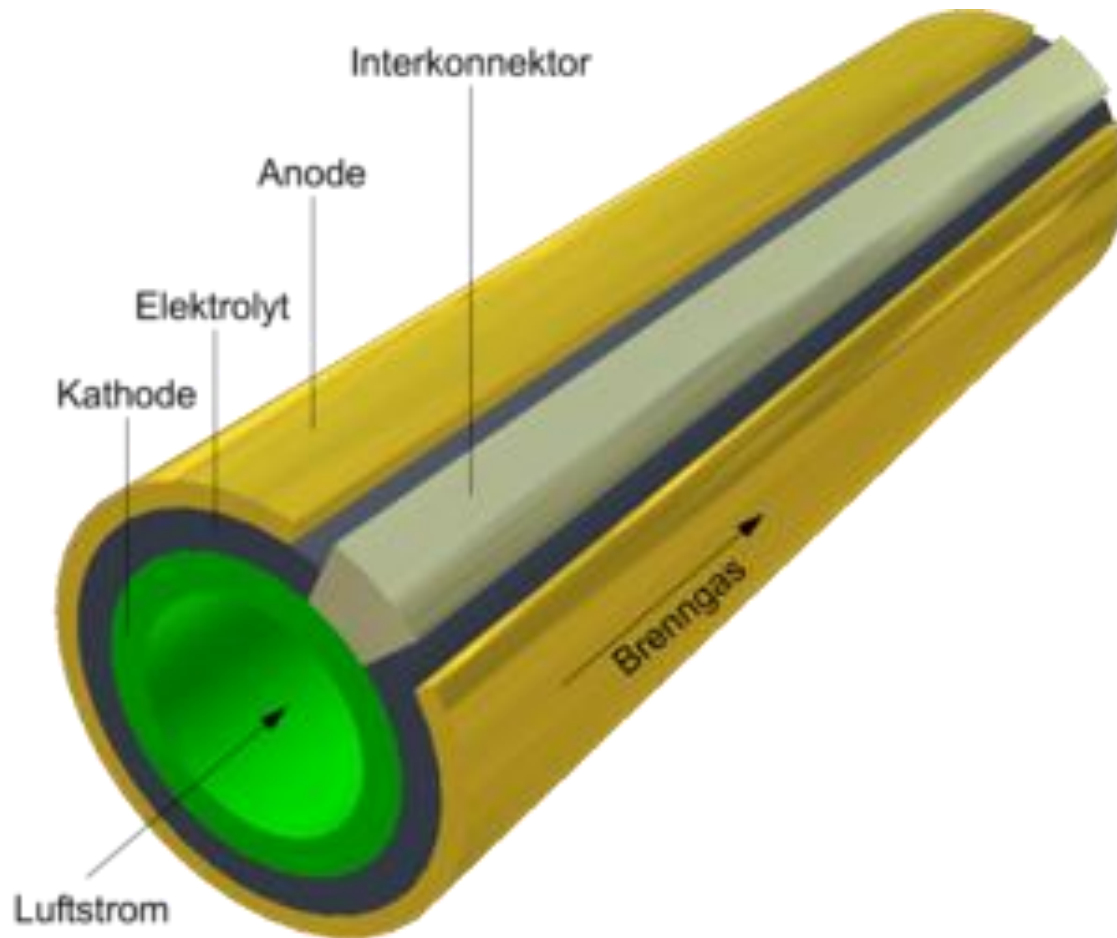
### Σωληνωτή (tubular) δομή SOFC (Westinghouse-Siemens)



- δυσκολία κατασκευής του κυλίνδρου
- υψηλότερη σταθερότητα
- υψηλότερη αποδοτικότητα από την επίπεδη (planar) δομή

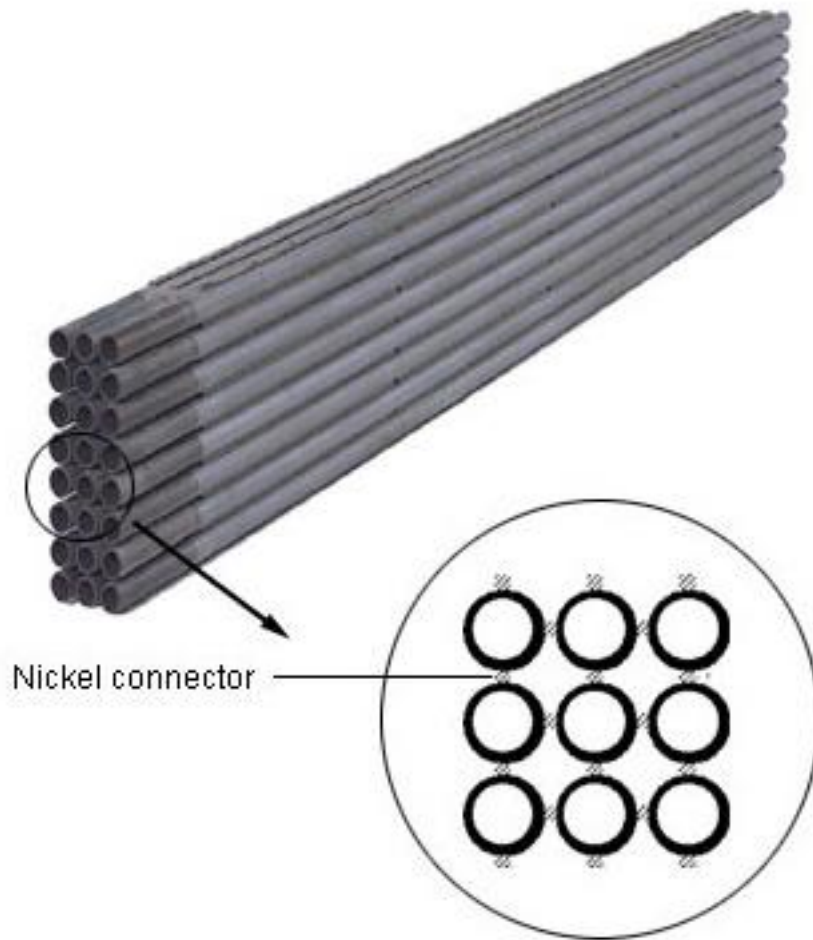


## SOFC



Σωληνωτός (tubular) σχεδιασμός

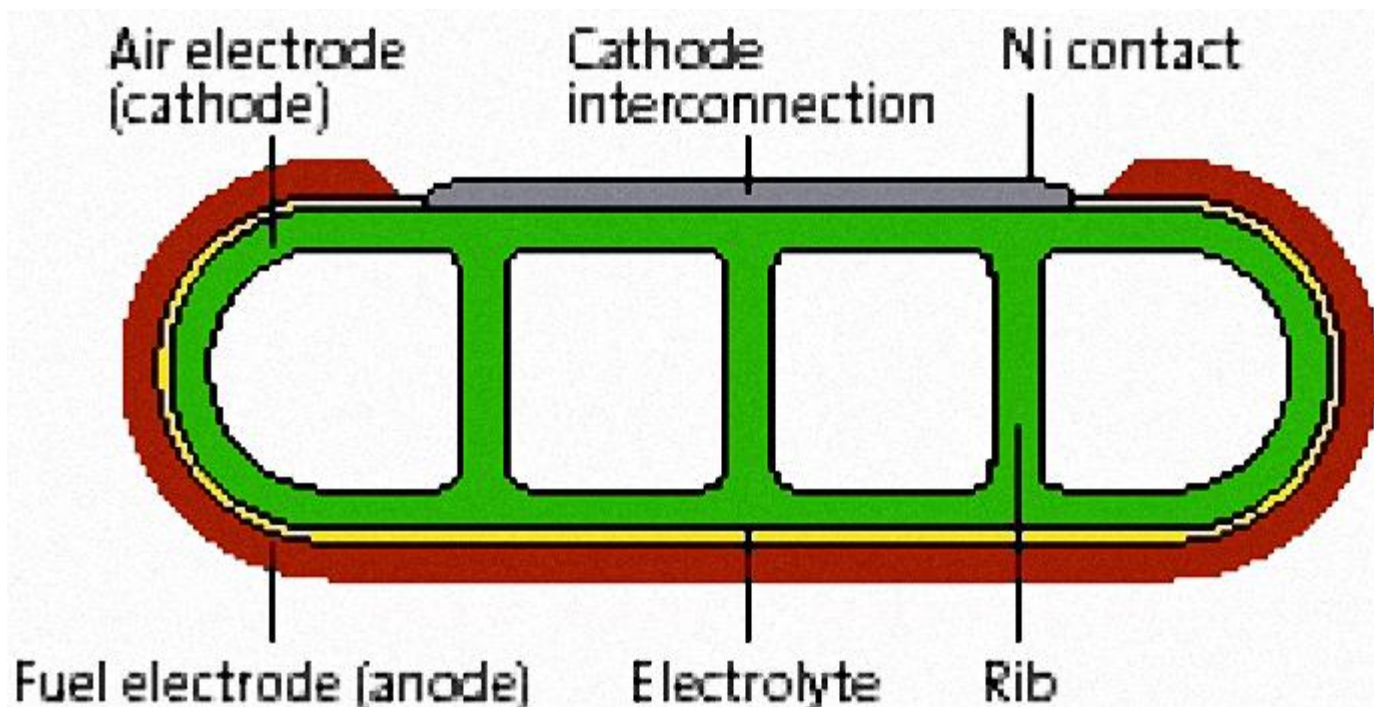
## SOFC



Σωληνωτός σχεδιασμός κελιού  
(Tubular stack design)

## SOFC

Κυλινδρικός σχεδιασμός SOFC και σε HPD-SOFC



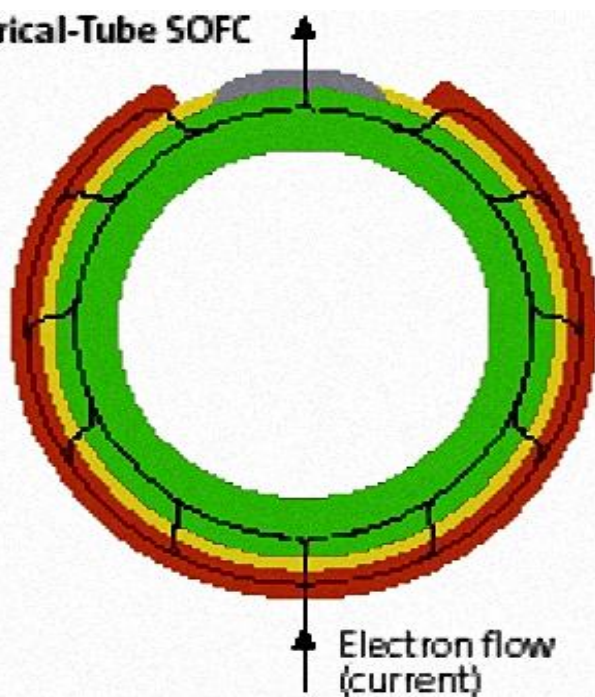
Παρόμοια δυσκολία στην κατασκευή με τον σωληνωτό σχεδιασμό αλλά με υψηλότερη απόδοση



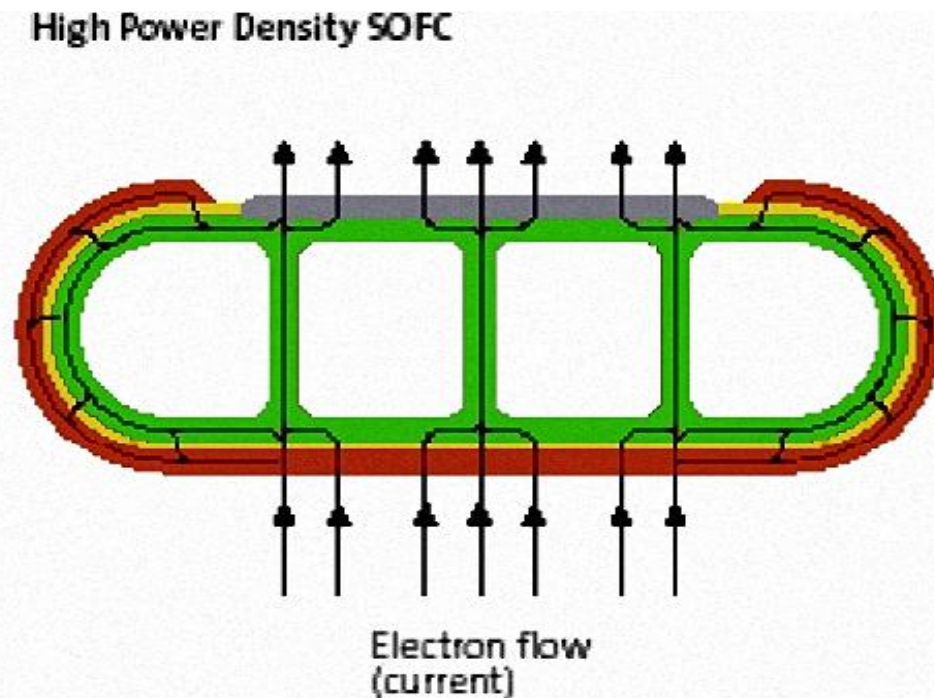
## SOFC

Μονοπάτια ρεύματος σε κυλινδρικά SOFC και σε HPD-SOFC

Cylindrical-Tube SOFC



High Power Density SOFC



Μικρότερα μονοπάτια ρεύματος ...  
Μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος



## SOFC

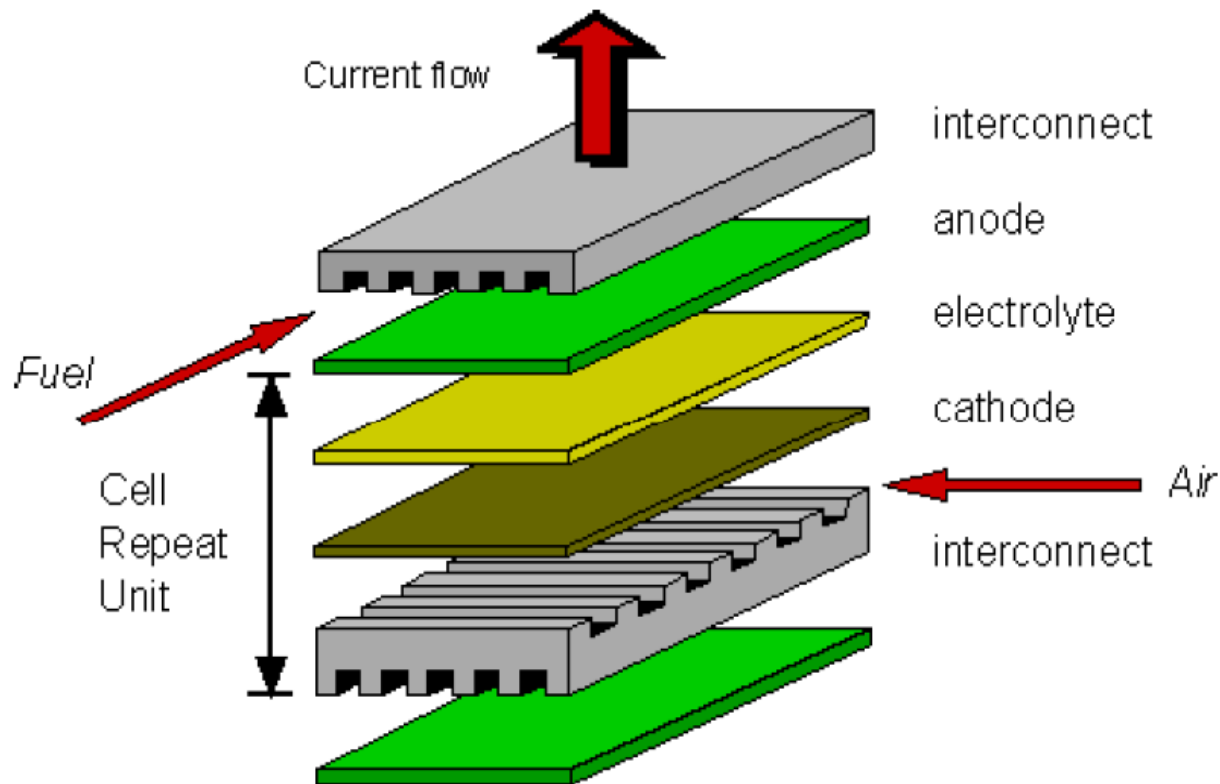






## SOFC

Επίπεδος (Planar) σχεδιασμός SOFC (former Siemens)



- προβλήματα με μόνωση
- μικρότερη απόδοση από τον σωληνωτό σχεδιασμό
- ... αλλά ευκολότερη κατασκευή



## SOFC

### Απαιτούμενες ιδιότητες των τμημάτων του κελιού

#### Κάθοδος:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου ΚΑΙ τα ηλεκτρόνια  
(mixed ionic/electronic conductors)

#### Άνοδος:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου, τα ηλεκτρόνια και να είναι καταλυτικά ενεργή  
(CERMET – Ni/YSZ)

#### Ηλεκτρολύτης:

πρέπει να άγει τα ιόντα οξυγόνου και να ΕΜΠΟΔΙΖΕΙ τα ηλεκτρόνια  
(pure ionic conductor)

#### Συνδετικό (Interconnector):

Συλλέκτης ρεύματος (electronic conductor)



## Υλικά SOFC

### Ηλεκτρολύτης

YSZ, yttria stabilised zirconia, LSGM, GDC, Silicate based apatites

### Άνοδος

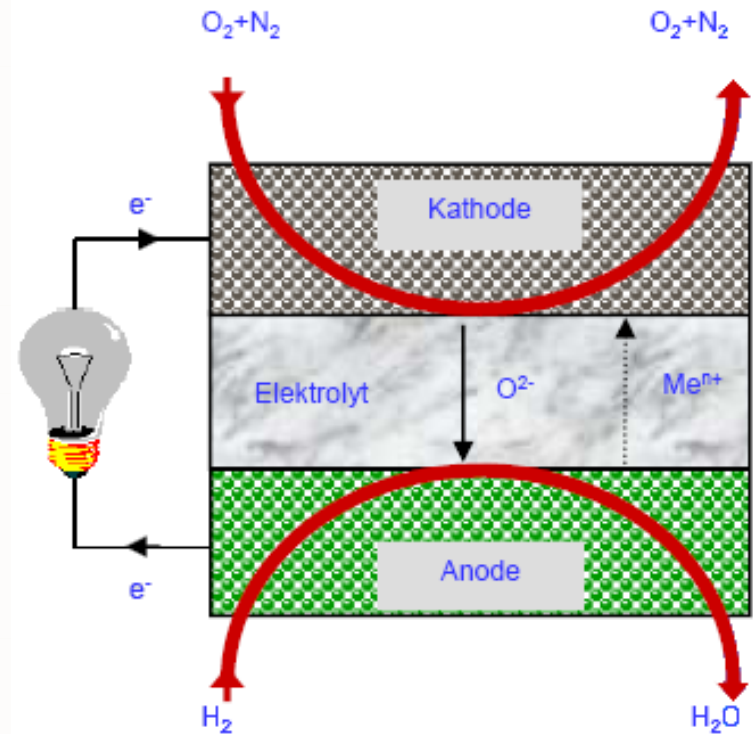
YSZ+Ni-CerMet (σύνθετα κεραμικού-μετάλλου)

### Κάθοδος

Περοβσκίτες, π.χ. LSM, LSCF, ...  
(LSM:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  
LSCF:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ )

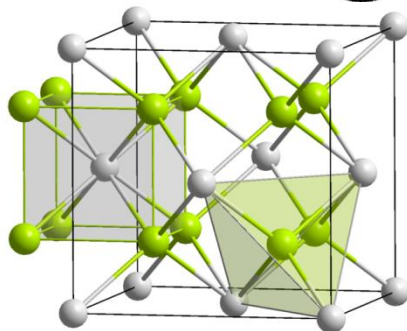
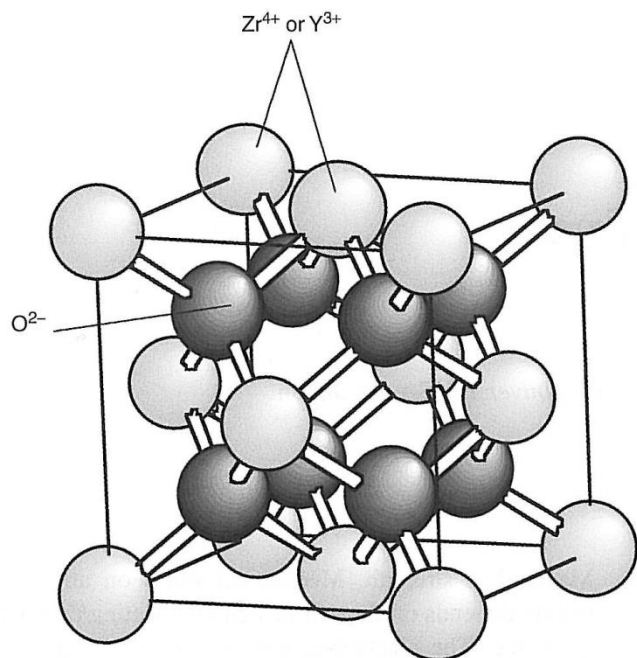
### Συνδετικό (Interconnector)

(μόνο μερικά σχέδια)  
Χράματα μετάλλων υψηλής θερμοκρασίας και Cr που περιέχουν κεραμικά



## Υλικά SOFC

### Ηλεκτρολύτες για SOFC



### Yttria stabilized zirconia

Έχει την κυβική δομή του φθορίτη  
(fluorite type structure)

Γιατί σταθεροποιημένη???

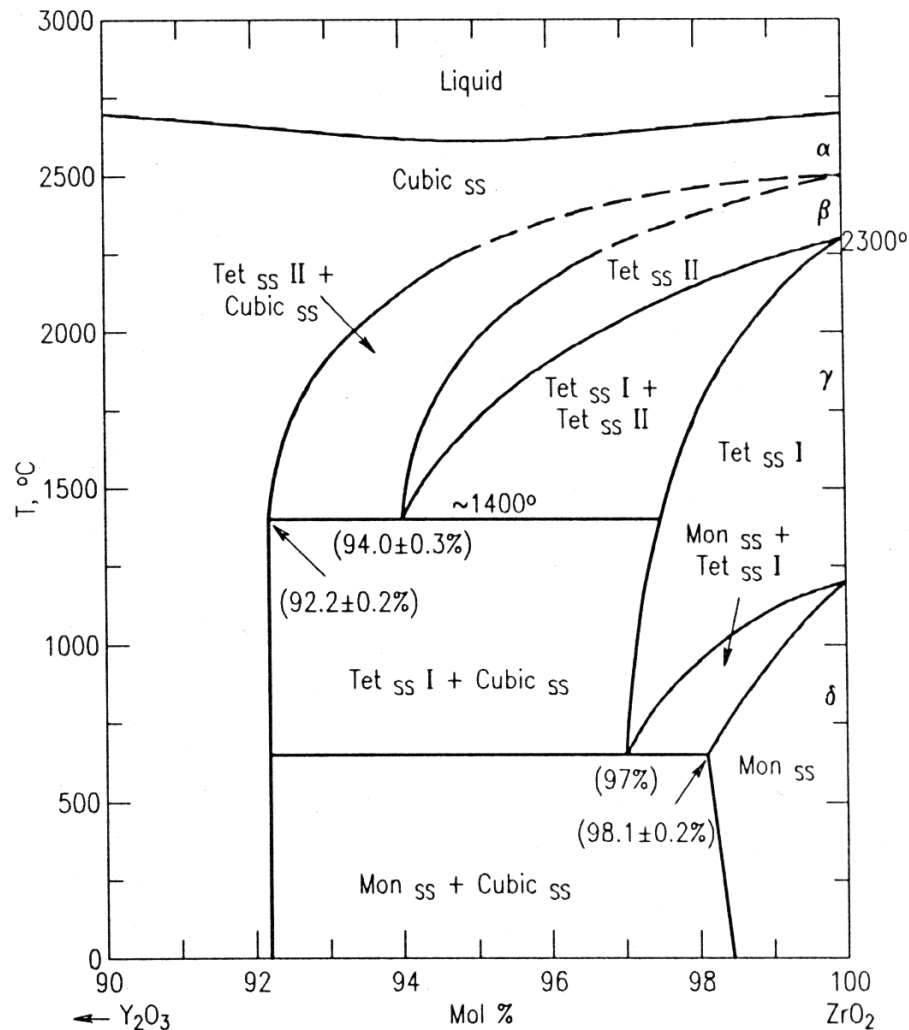
Σε υψηλές θερμοκρασίες επικρατεί μόνο η  
κυβική δομή αλλά σε χαμηλότερες έχουμε  
μετατροπή φάσης σε τετραγωνική και  
μονοκλινική δομή...

Ο λόγος είναι ότι η ιοντική ακτίνα του  $Zr^{4+}$   
δεν είναι αρκετά μεγάλη για να συγκρατήσει  
Οκτώ συντεταγμένα ιόντα οξειδίου



## Υλικά SOFC

### Ηλεκτρολύτες για SOFC



Αν το περιεχόμενο  $\text{Y}_2\text{O}_3 > 8 \text{ mol}\%$

Η κυβική δομή σταθεροποιείται

Τα ιόντα  $\text{Y}^{3+}$  γίνονται μεγαλύτερα και «δημιουργούν» τις προϋποθέσεις για την ένταξη το 8 ιόντων οξειδίου!

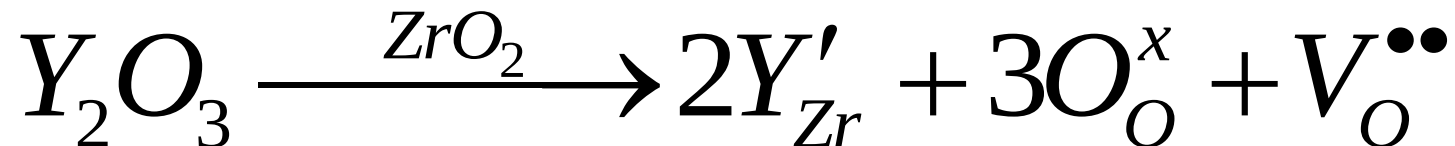


## Υλικά SOFC

### Ηλεκτρολύτες για SOFC

Ένα άλλο φαινόμενο της εισαγωγής ατόμων είναι ο σχηματισμός κενών θέσεων οξυγόνου. Αυτό το φαινόμενο ενισχύει την ιοντική αγωγιμότητα αφού τα ιόντα μπορούν να διαχυθούν με ένα μηχανισμό «άλματος- hopping» μέσω των κενών θέσεων.

Χρησιμοποιώντας τους συμβολισμούς Kröger-Vink η αντίδραση σχηματισμού κενών θέσεων γράφεται ως εξής:



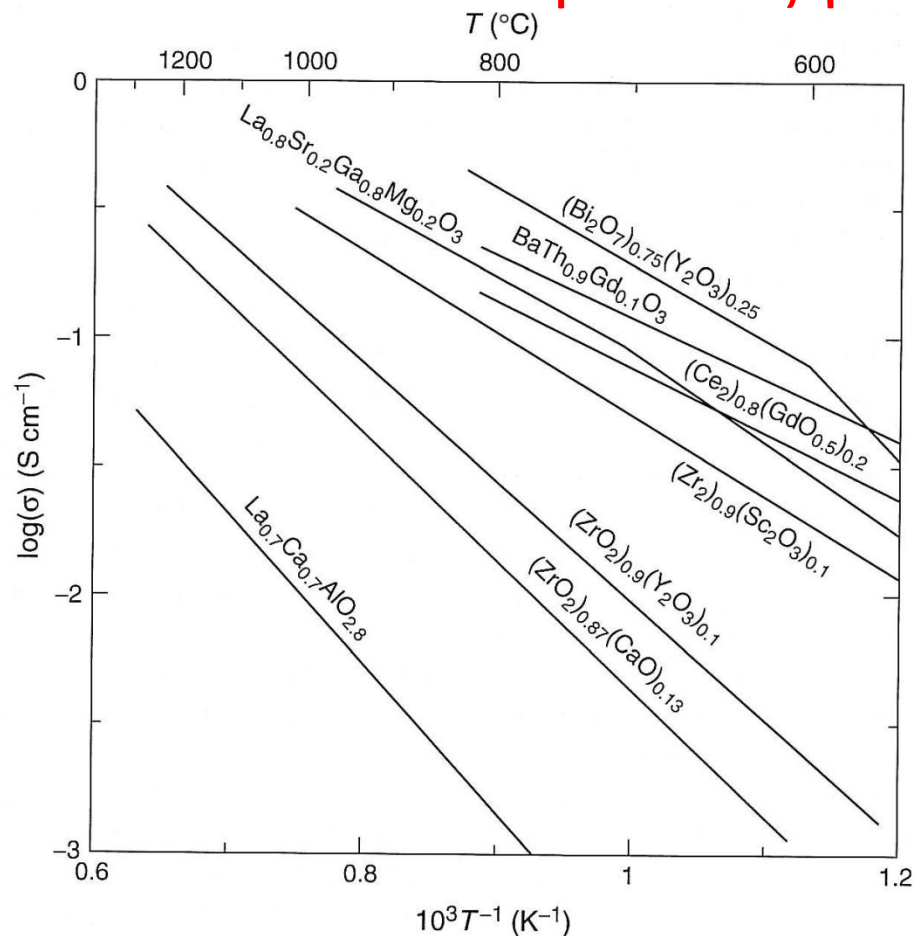
Η συγκέντρωση των κενών θέσεων ισούται με το μισό της συγκέντρωσης του yttrium για τη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = 1/2 [Y'_{Zr}]$$



## Υλικά SOFC

### Ηλεκτρολύτες για SOFC



Άλλοι ηλεκτρολύτες για SOFC

Scandia doped zirconia

Gadolinia doped ceria

Doped lanthanum gallate

Silicate based apatites

Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας  
για ιοντικού αγωγούς (Arrhenius – Plot)





## Υλικά SOFC

### Άνοδοι για SOFCs

Το Ni δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως άνοδος σε SOFC εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς του συντελεστή θερμικής διαστολής με τη YSZ →

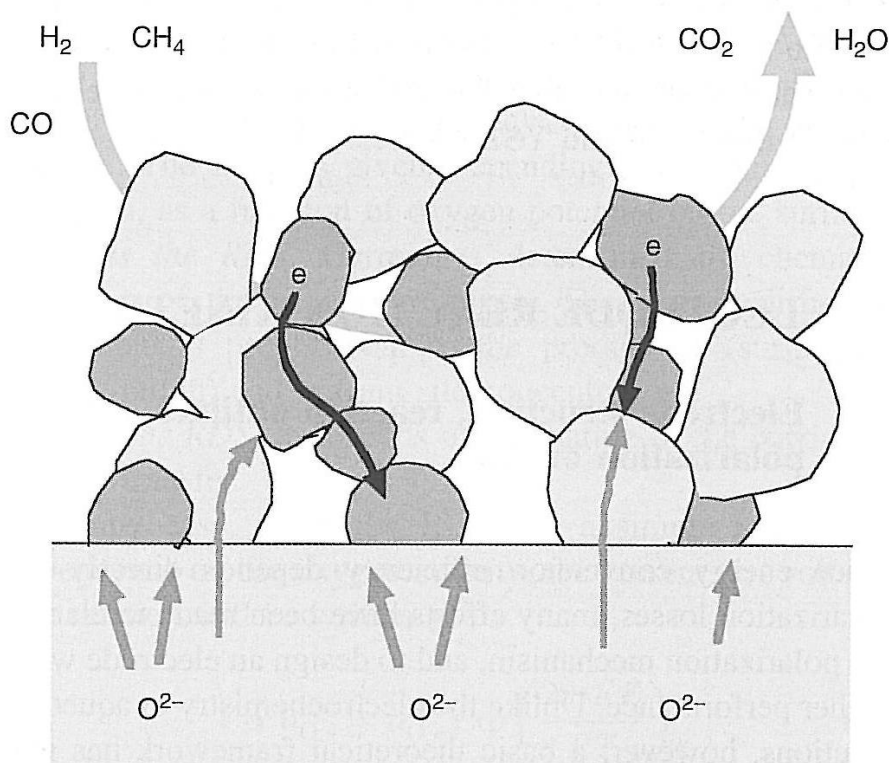
Έτσι χρησιμοποιούνται μείγματα YSZ/NiO →  
NiO μετατρέπεται in-situ σε Nickel

Τυπικές συνθέσεις είναι:

- 1) 50 %κ.ο Ni / 50 %κ.ο YSZ, μετά τη μετατροπή (NiO σε Ni)
- 2) 50 %κ.β. NiO / 50 %κ.β. YSZ
- 3) 70 %κ.β. NiO / 30 %κ.β. YSZ

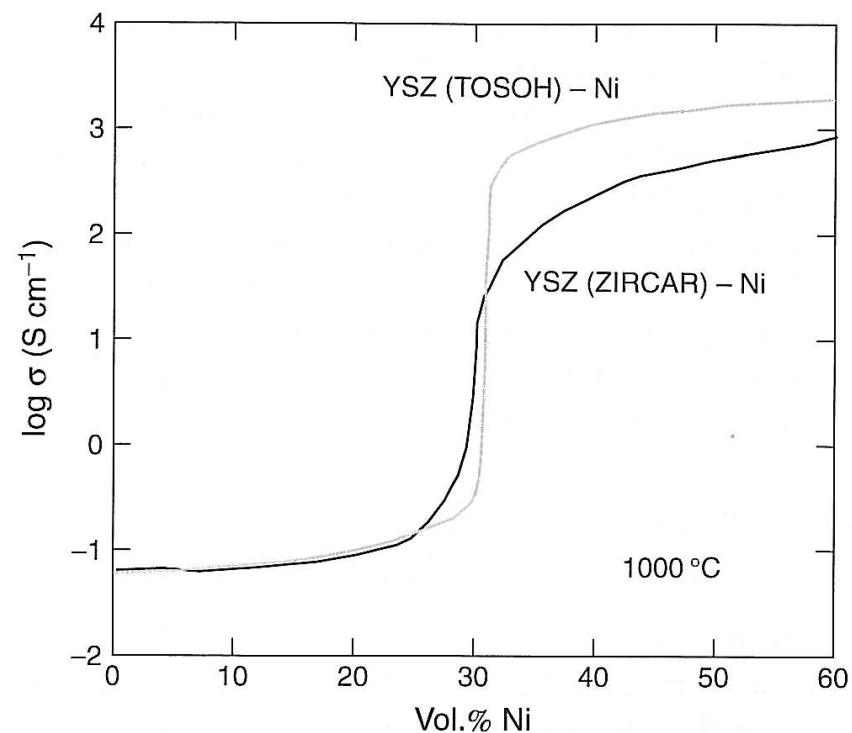
## Υλικά SOFC

### Άνοδοι για SOFCs



Εικόνα ενός cermet

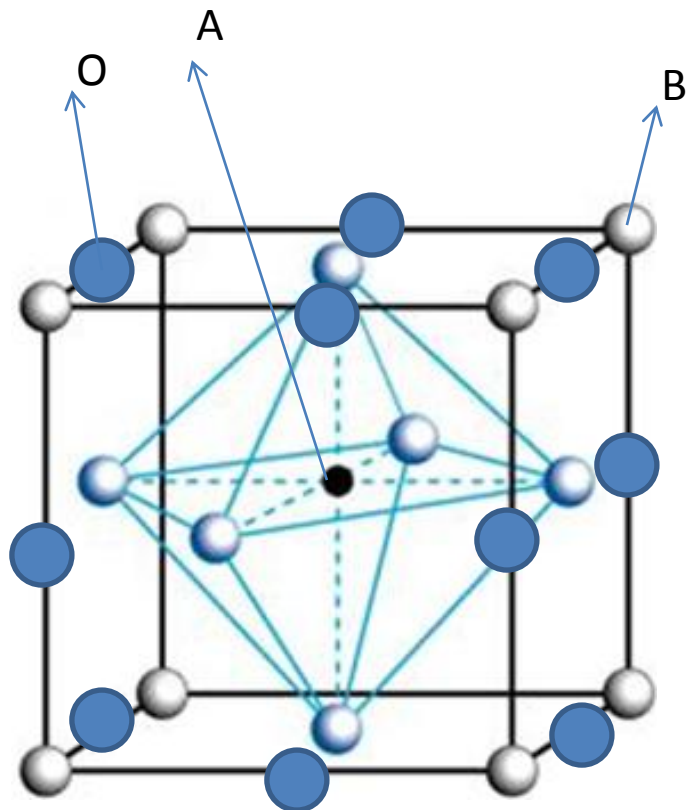
Φιλτραρισμένα σωματίδια Ni



Ηλεκτρική αγωγιμότητα ηλεκτροδίου Ni-YSZ cermet

## Υλικά SOFC

### Κάθοδοι για SOFCs



#### ΠΕΡΟΒΚΣΙΤΕΣ

ετεροπολικές ενώσεις – ιοντικοί κρύσταλλοι

- Απαντούν στον Γ.Μ.Τ.  $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$

όπου

A: Στοιχείο σπάνιας ή αλκαλικής γαίας

B: Στοιχείο μεταπτώσεως

Περοβκιτική (ιδανική) δομή  $ABO_3$   
(κυβική)



## Υλικά SOFC

### Κάθοδοι για SOFCs

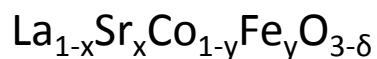
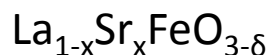
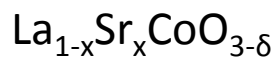
- Όρια αντοχής ιοντικών ακτινών A και B  
(παράγοντας αντοχής Goldschmidt  $t$ )

$$1 < t < 0.75$$

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)}$$

υποκατάσταση κατιόντων A και B σε μη στοιχειομετρικές αναλογίες

Π.χ.

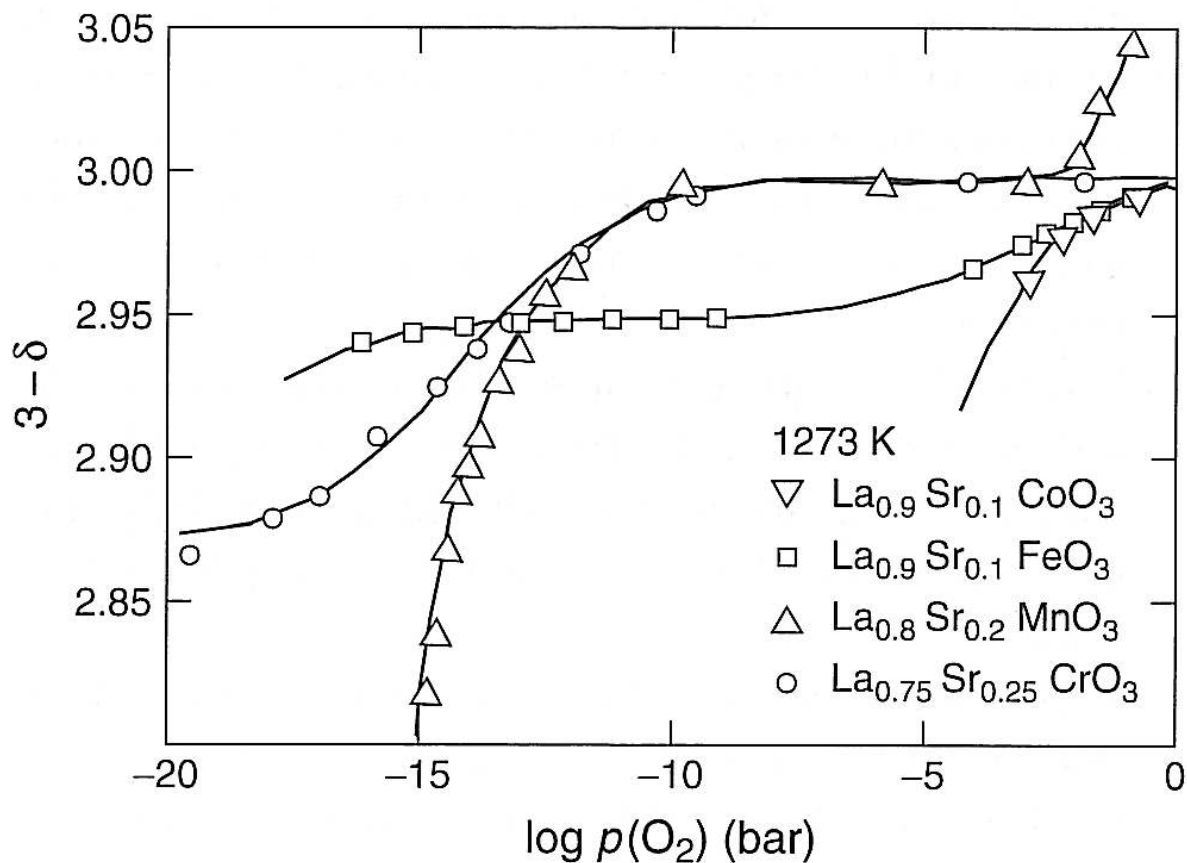


παραμόρφωση πλέγματος –  
κρυστάλλωση σε άλλα συστήματα  
(ρομβοεδρικό, ορθορομβικό,  
εξαγωνικό κλπ)



## Υλικά SOFC

### Κάθοδοι για SOFCs



Η υποστοιχειομετρία οξυγόνου σε περοβκίτες  $\text{LaMO}_{3-\delta}$  εξαρτάται από τη μερική πίεση του οξυγόνου στις συνθήκες λειτουργίας



## Υλικά SOFC

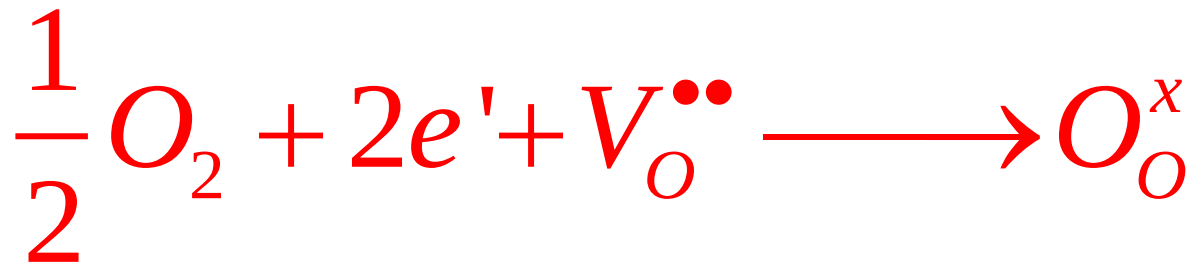
### Συνδετικά (Interconnector) υλικά για SOFCs

τυπικές συνθέσεις εμπορικών φερριτικών ατσαλιών με πιθανή χρήση σαν υλικό κατασκευής συνδετικού υλικού (interconnect) για SOFC

| DIN designation | Commercial name | DIN number | %κ.β σύσταση |       |       |      |
|-----------------|-----------------|------------|--------------|-------|-------|------|
|                 |                 |            | Cr           | Al    | Si    | Mn   |
| X10CrAl 7       | Ferrotherm 4713 | 1.4713     | 6–8          | 0.5–1 | 0.5–1 | –    |
| X10Cr 13        | Nirosta 4006    | 1.4006     | 11.9         | <0.02 | 0.49  | 0.30 |
| X10CrAl 13      | Ferrotherm 4724 | 1.4724     | 12.2         | 0.84  | 1.08  | 0.34 |
|                 | –               | 1.4509     | 15–16        | <1.25 | <0.5  | <1   |
| X8Cr 17         |                 | 1.4016     | 16.8         | –     | 1.05  | 0.4  |
| X10CrAl 18      | Ferrotherm 4742 | 1.4742     | 17.3         | 1.04  | 0.93  | 0.31 |
|                 | Crofer 22       | –          | 23.7         | <0.01 | 0.35  | 0.17 |
| X10CrAl 24      | Ferrotherm 4762 | 1.4762     | 23.5         | 1.82  | 1.01  | 0.38 |
| Fe–25Cr–Mn      | RA 446          | –          | 24.2         | –     | 0.43  | 0.67 |
| Fe–26Cr–1Mo     | E Brite         | –          | 25.8         | –     | 0.24  | 0.02 |
| X18CrN28        | Sandvik 4C54    | 1.4749     | 26.5         | <0.01 | 0.47  | 0.70 |
|                 | Al29–4C         | –          | 27.3         | –     | 0.26  | 0.28 |



Γιατί η κάθοδος είναι τόσο σημαντική??



❖ πρέπει να είναι ικανή να καταλύει την αντίδραση ORR (oxygen reduction reaction)

- τα ηλεκτρόνια απαιτούνται για την αντίδραση
- πρέπει να παρέχονται από την κάθοδο
  - ηλεκτρονικός αγωγός (Electronic conductor)
- το οξυγόνο πρέπει να εισάγεται στις κενές θέσεις
  - Ιοντικό αγωγός (Ionic conductor)





Οι Κάθοδοι σε fuel cells  
και ειδικότερα σε SOFC  
πρέπει να είναι

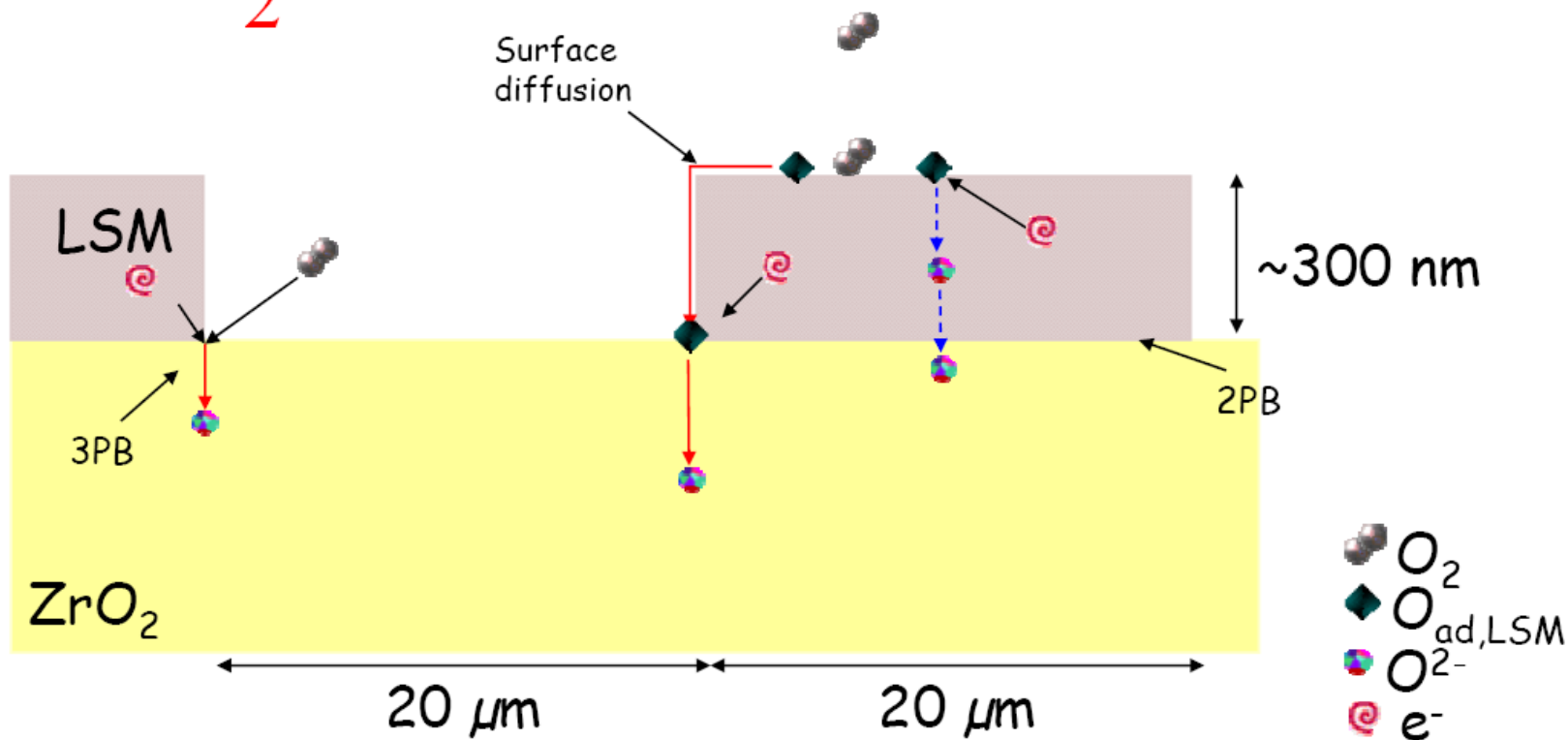
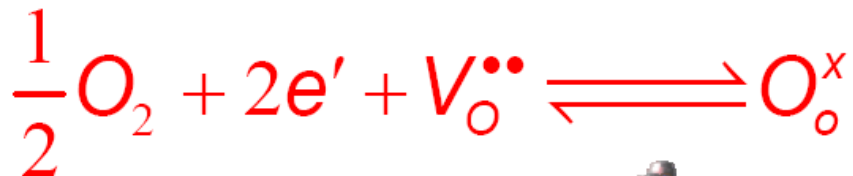
Μεικτοί αγωγοί ιοντικοί και ηλεκτρονικοί  
Mixed Ionic and Electronic Conductors  
(MIEC)



## Υλικά SOFC

### ORR (Oxygen reduction reaction)

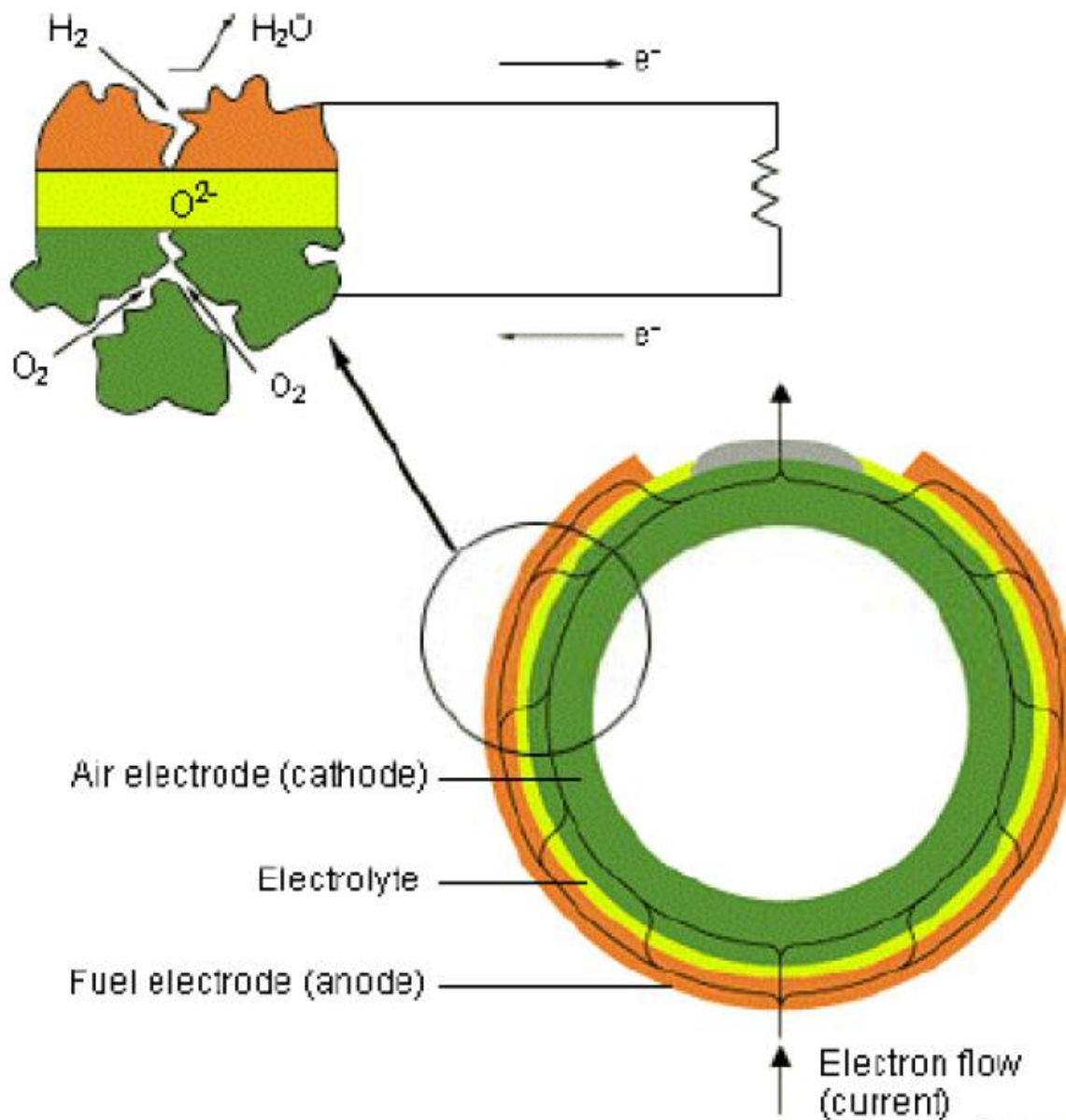
Σε μεικτούς ιοντικούς αγωγούς





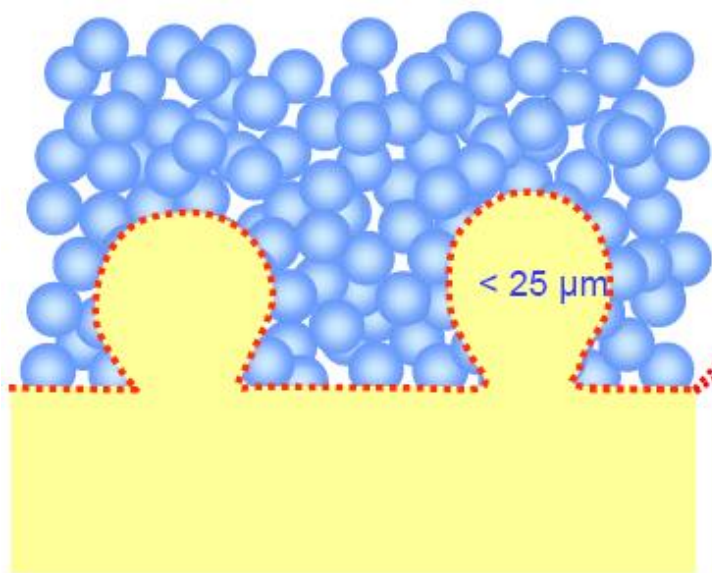
## Υλικά SOFC

Όριο τριών  
φάσεων  
(Triple Phase  
Boundary)



## Υλικά SOFC

Καλύτερη απόδοση μέσω ενισχυμένης ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας



Schematic view

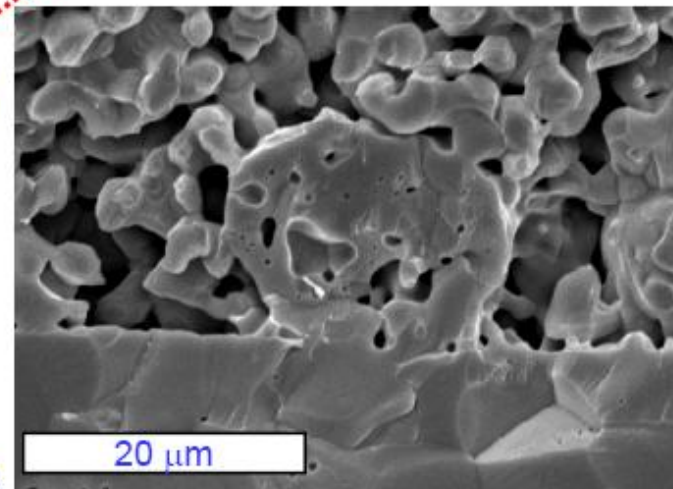
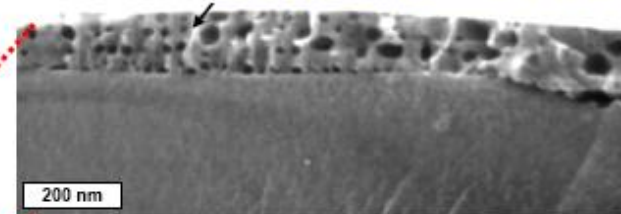
ULSM  
(screen printed)

8YSZ particles

ULSM / LSC  
MOD layer

8YSZ Electrolyte

Nanoporous ULSM-MOD layer

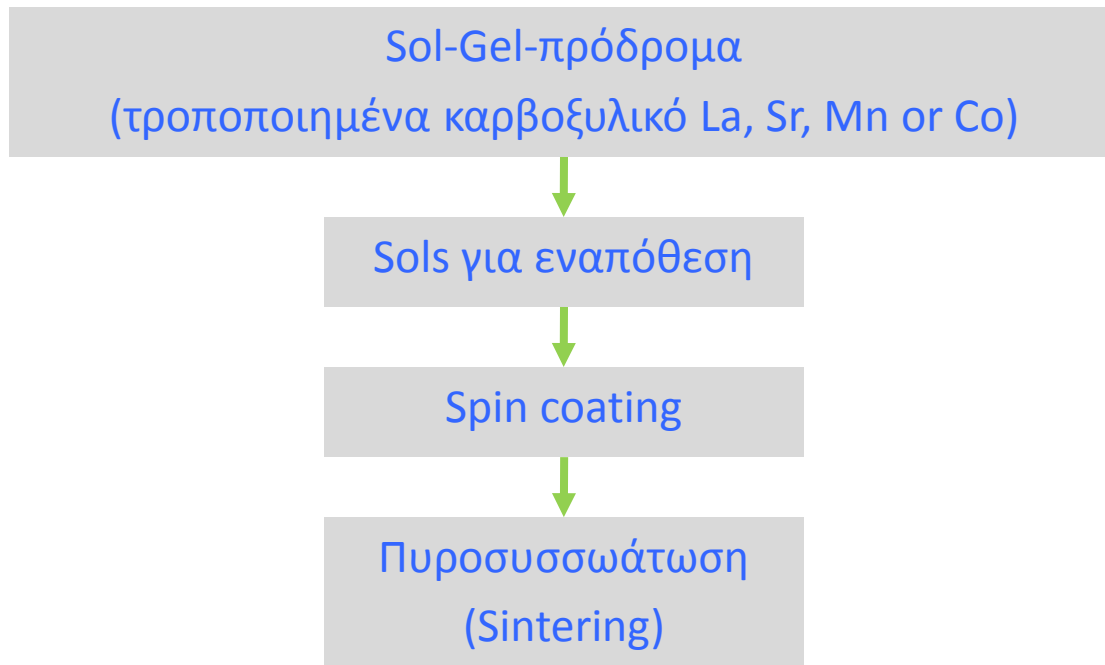


REM

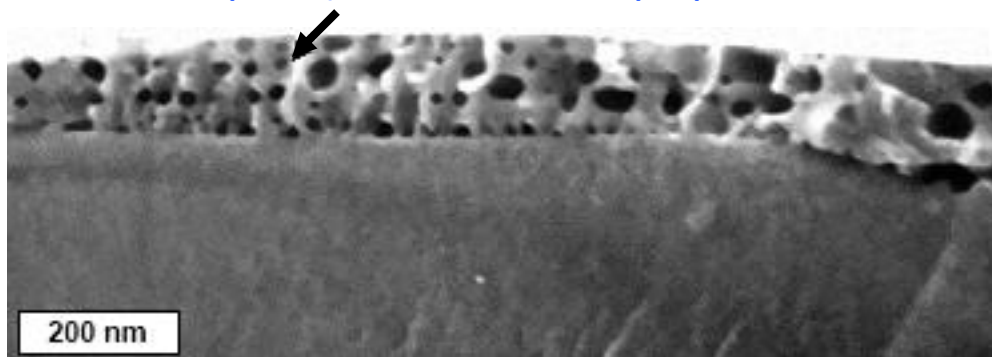


## Υλικά SOFC

### MOD διαδικασία παρασκευής → Metal Organic Deposition (MOD)



Νανοπορώδη ULSM MOD-στρώματα



ULSM MOD στρώμα:  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$

ή

LSC MOD στρώμα  $\text{La}_{0.50}\text{Sr}_{0.50}\text{CoO}_3$



## SOFC

### Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των νέων κελιών

#### Συνθήκες λειτουργίας

καύσιμο: 0.5 l/min  $H_2$   
Οξειδωτικό : 0.7 l/min air  
Ενεργή επιφάνεια  
ηλεκτροδίου: 10 cm<sup>2</sup>  
θερμοκρασίας: 950°C

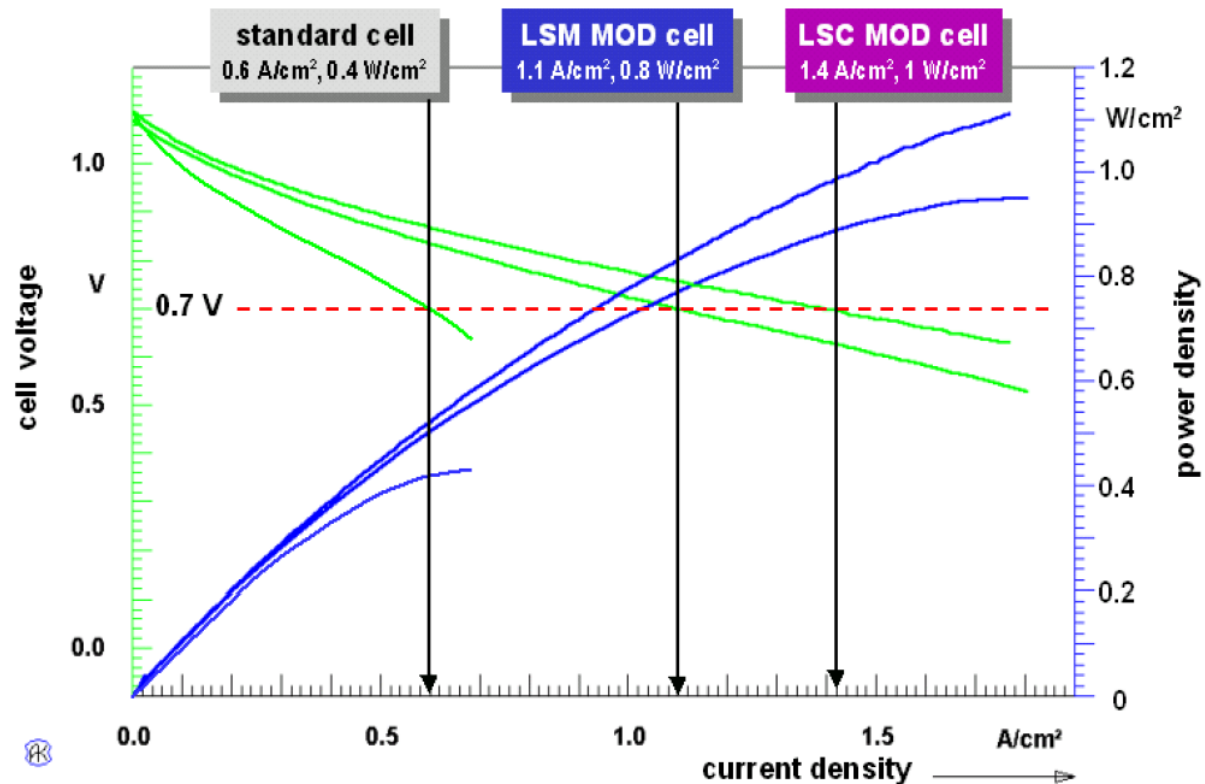
Σε 0.7 V:

Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος

1.4 A/cm<sup>2</sup>

Μέγιστη πυκνότητα ισχύος

1.1 W/cm<sup>2</sup>



Συγκρινόμενα με τυπικά κελιά παρατηρούμε ότι σε τάση των 0.7 V δύο φορές μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος



## SOFC

### Μακρύχρονη σταθερότητα βελτιωμένων κελιών

#### Συνθήκες λειτουργίας

καύσιμο: 0.5 l/min  $H_2$

Οξειδωτικό : 0.7 l/min air

Ενεργή επιφάνεια  
ηλεκτροδίου: 10 cm<sup>2</sup>

Θερμοκρασίας: 950°C

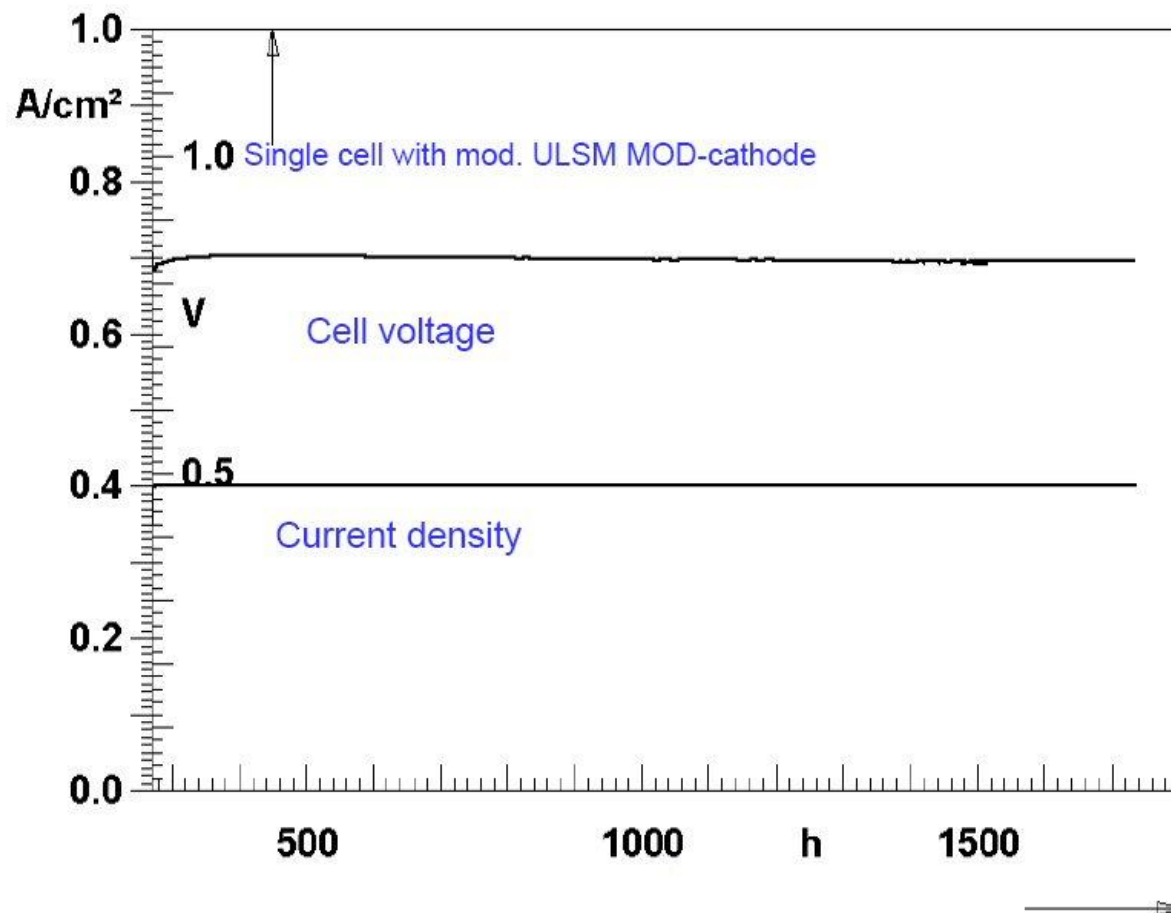
Ώρες λειτουργίας: 1800 h

Πυκνότητα ρεύματος: 0,4  
A/cm<sup>2</sup>

#### Ρυθμός αποσύνθεσης (degradation)

Βελτιωμένο κελί : 4 μV/1000 h

Τυπικό κελί: 35 μV/1000 h







## Υλικά SOFC

### Προετοιμασία υλικών

#### ❖ μέθοδος ανάμειξης οξειδίων

##### ❖ διαφορετικά οξείδια

☒ ανάμειξη

☒ άλεση- ξηρή ή υγρή (προτιμότερο σε οργανικό μέσο)

☒ πυροσυσσωμάτωση

→ Σύνθετα οξείδια με κατανομή μεγέθους σωματιδίων στο εύρος των 5-20  $\mu\text{m}$



## Υλικά SOFC

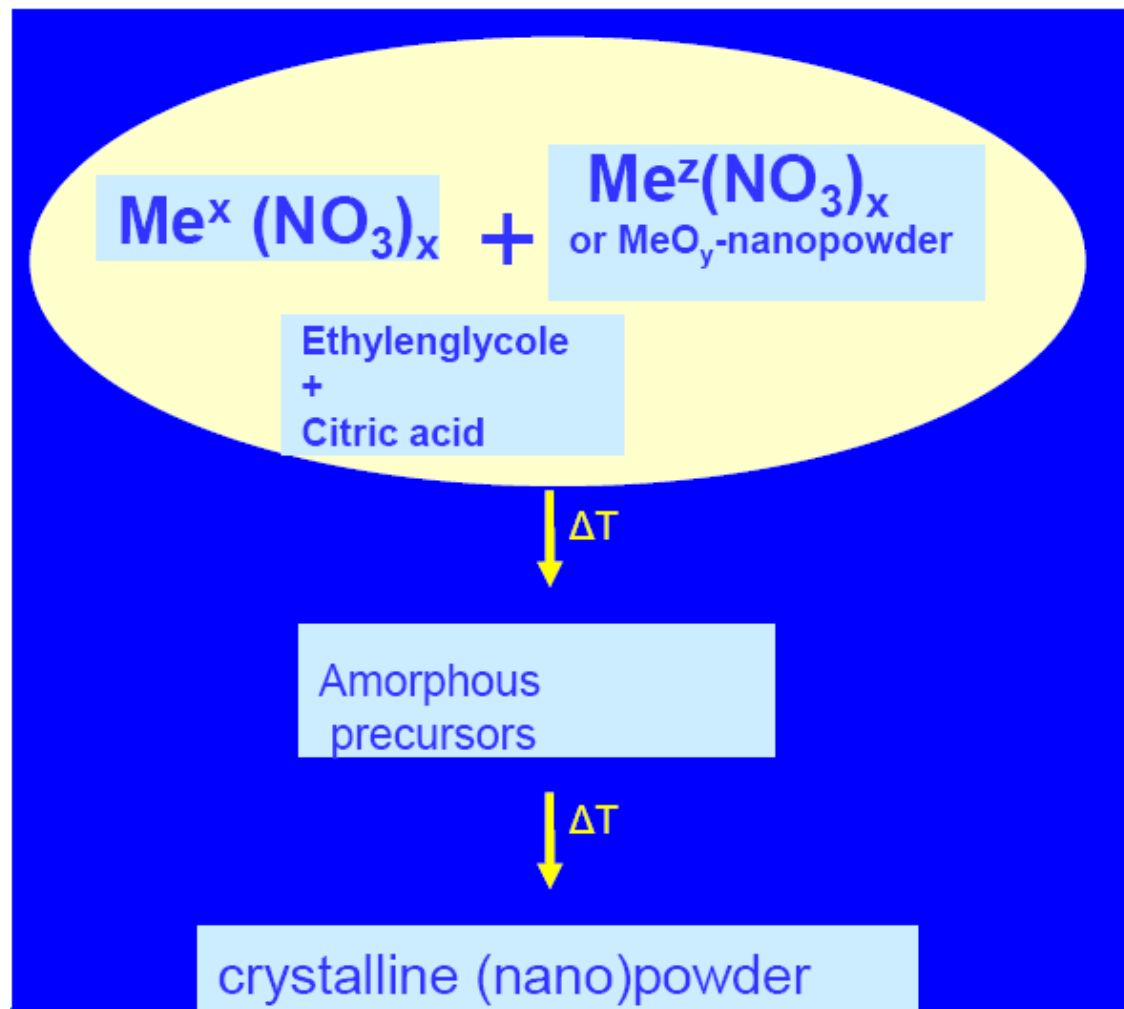
### Προετοιμασία υλικών

### Μέθοδος Pechini

η μέθοδος Pechini

χρησιμοποιείται σαν διαδικασία παρασκευής για την παραγωγή κόννεων με περίπλοκη σύνθεση

το μείγμα πρώτα θερμαίνεται μέχρι να εξαφανιστούν οι ατμοί των νιτρικών οξειδίων και μετά πυροσυσσωματώνεται

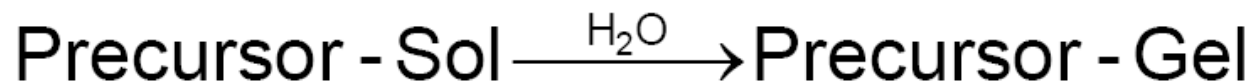
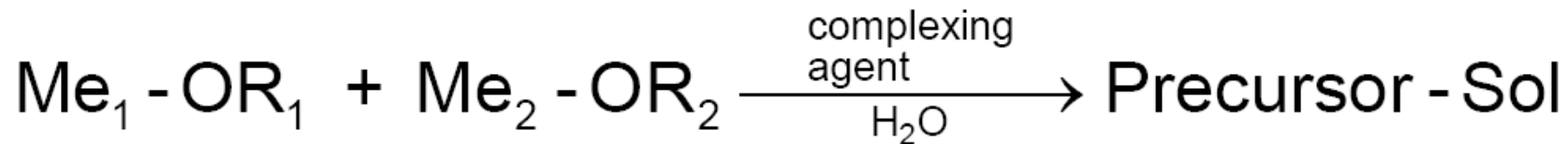




## Υλικά SOFC

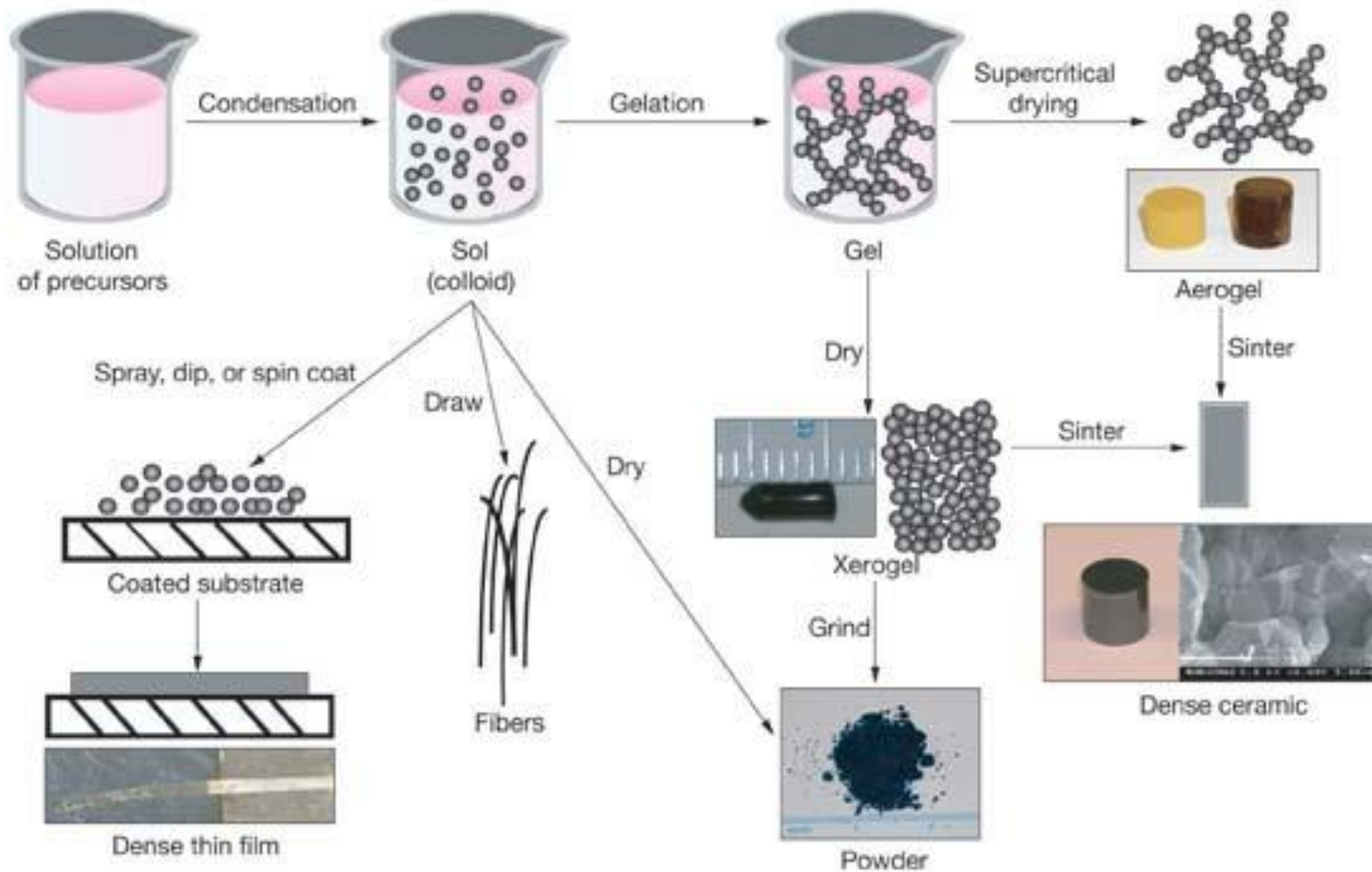
### Προετοιμασία υλικών

#### Μέθοδος Sol-Gel



## Υλικά SOFC

### Μέθοδος παρασκευής Sol-gel για νανοσκόνες

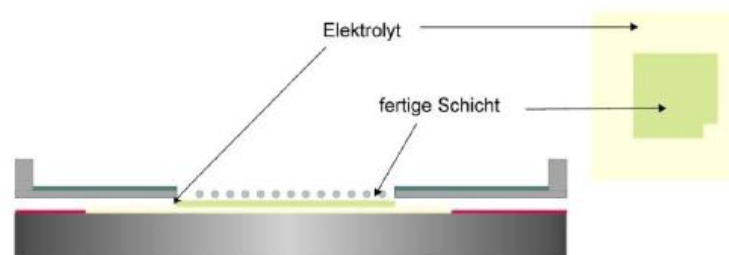
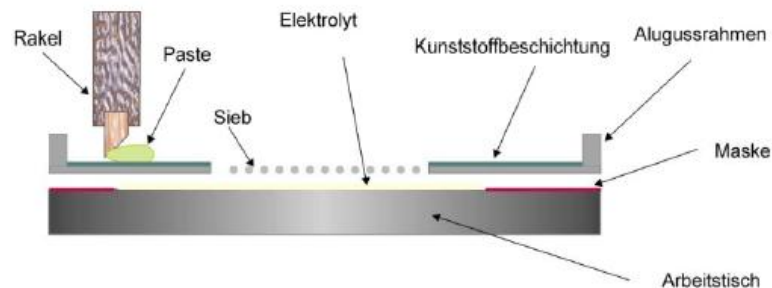




## Υλικά SOFC

### Πρόσφατες μέθοδοι προετοιμασίας για MEAs

- ❖ προετοιμασία ελάσματος με Tape-Casting
- ❖ Παρασκευή στρώματος με
  - ❖ Screen printing
  - ❖ Doctor-Blade-Method
  - ❖ Electrophoretic deposition (EPD)

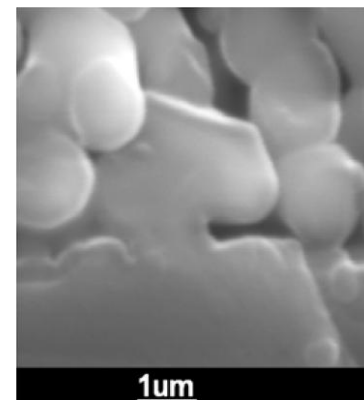
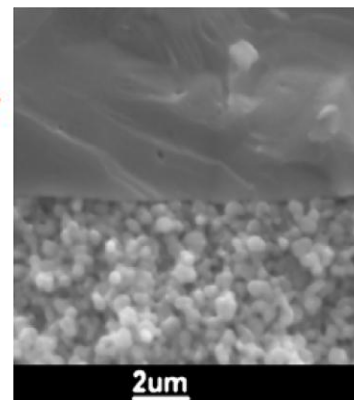
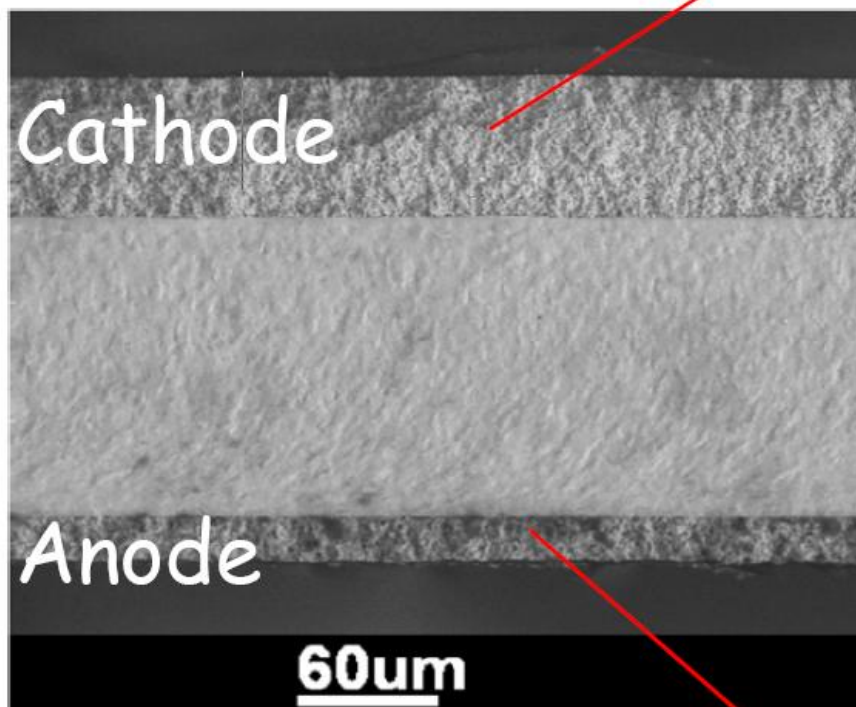


*Screen printing*



## Υλικά SOFC

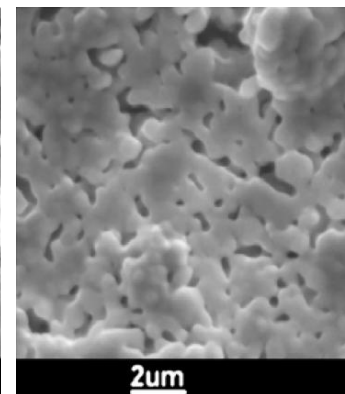
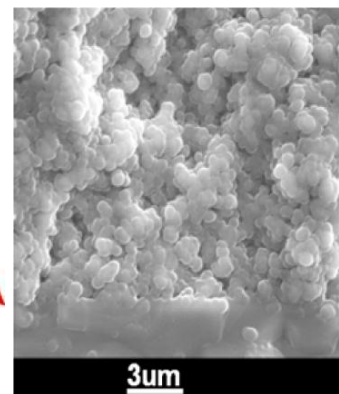
Screen printed cells



LSM κάθοδος

μονοκρύσταλλος

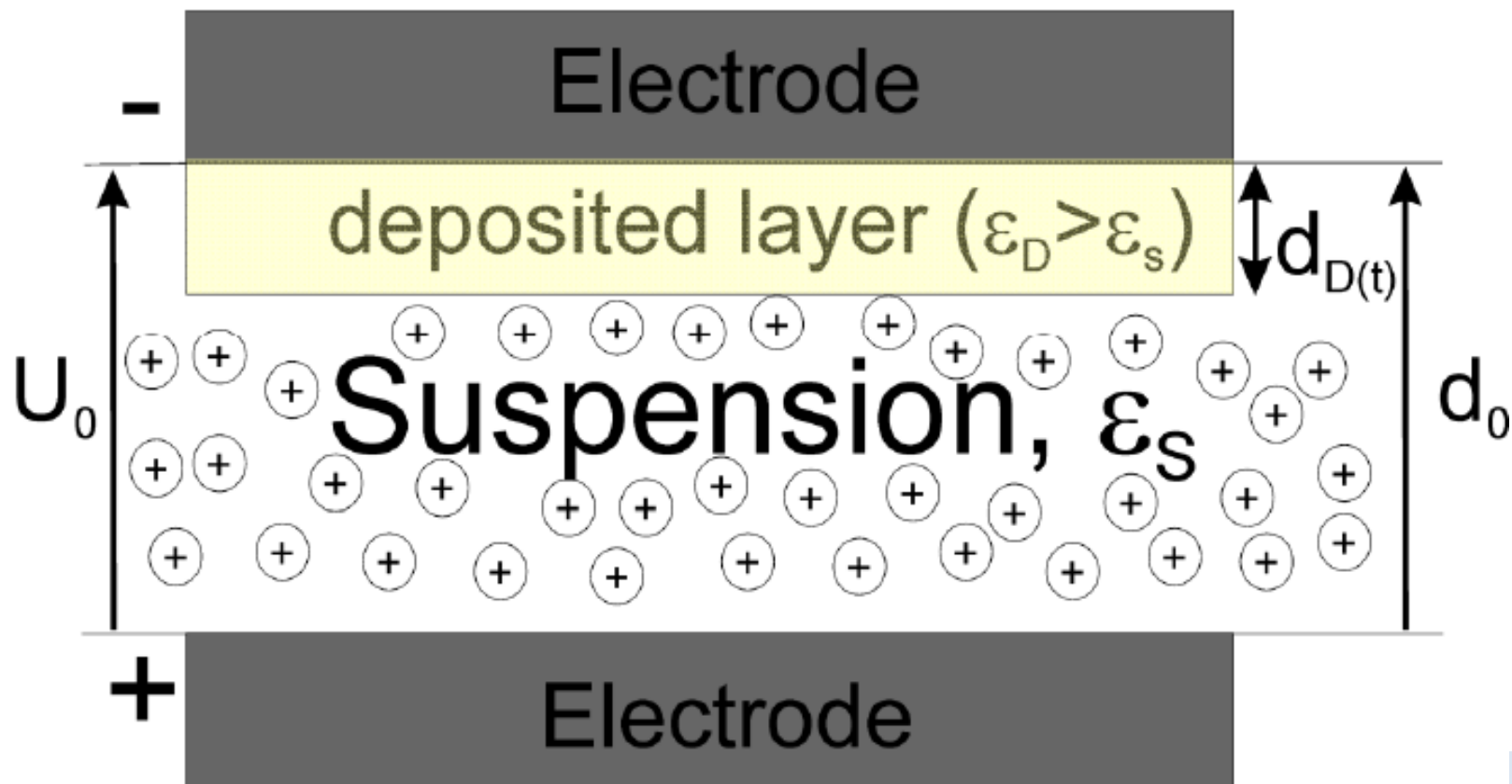
Ni/YSZ άνοδος



## Υλικά SOFC

### Προετοιμασία Solid Oxide Fuel Cells μέσω ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης (EPD)

#### EPD – αρχή λειτουργίας

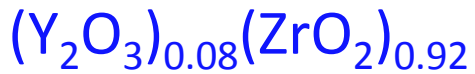






## Υλικά SOFC

### Τυπικοί ηλεκτρολύτες SOFC



Yttria stabilized Zirconia (YSZ)

Gadolinia doped Ceria (GDC)

LSGM

### Τυπικές κάθοδοι SOFC



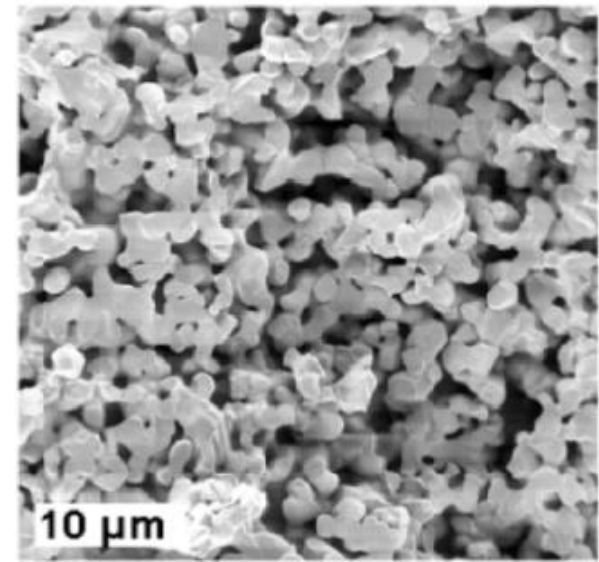
Strontium doped A-site

υποστοιχειομετρικά

Lanthanum manganate (ULSM)



1200 °C





## Υλικά SOFC

### Εναιωρήματα YSZ (10 g/L)

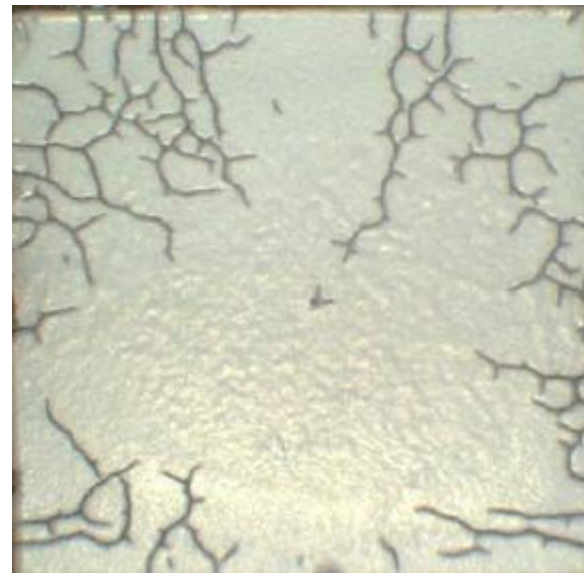
#### ισοπροπανόλη

Καλές εναπωθέσεις  
100, 120 και 150 V  
 $t = 60$  s



#### ακετυλακετόνη

EPD απαγορευμένη σε  
 $U = 60$  V και  $t = 60$  s  
εξαιτίας διάδοσης ρωγμών!!

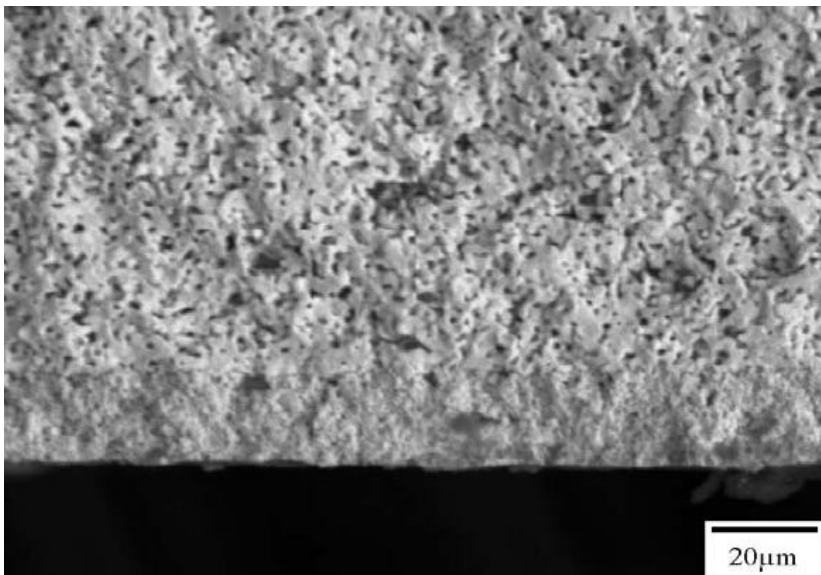


100 V, 60 s



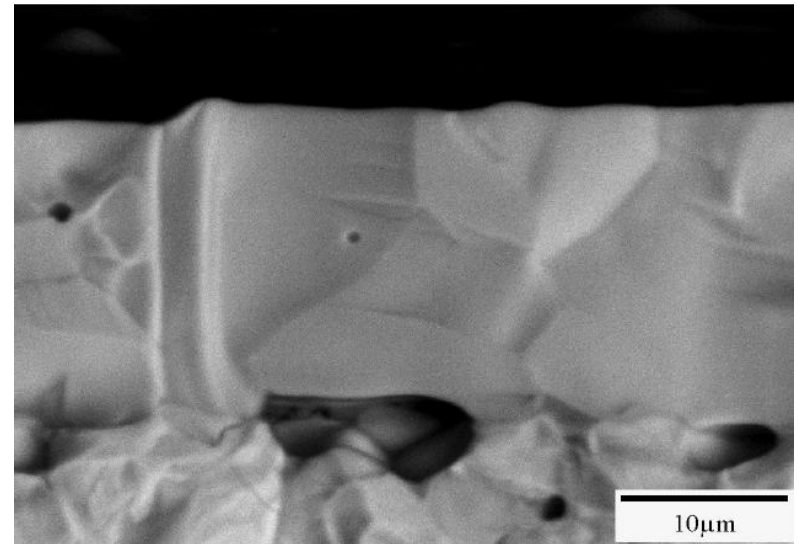
## Υλικά SOFC

### Εναιωρήματα YSZ (10 g/L)



15 h σε 1150 °C

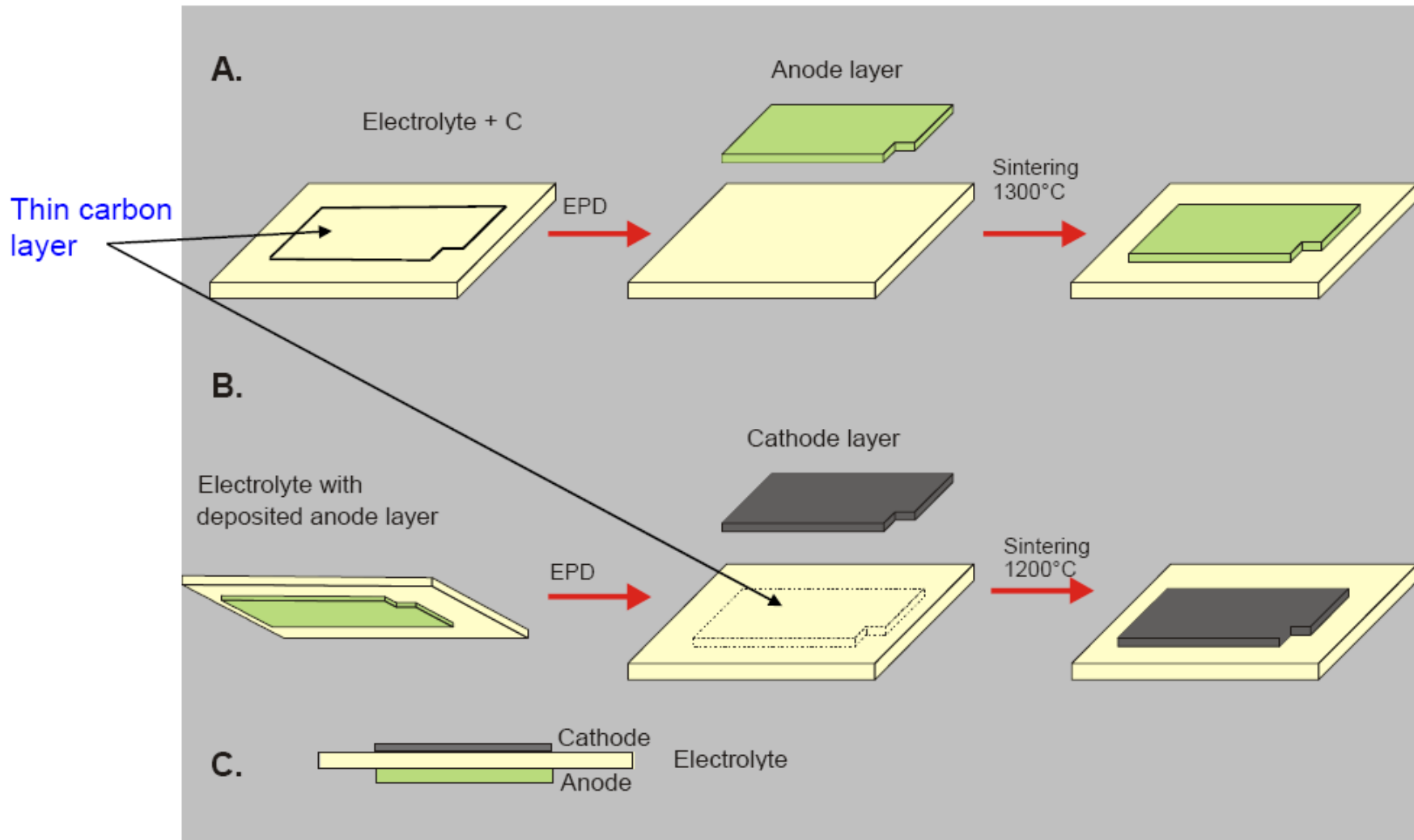
1 h σε 1400 °C



πυκνό στρώμα YSZ



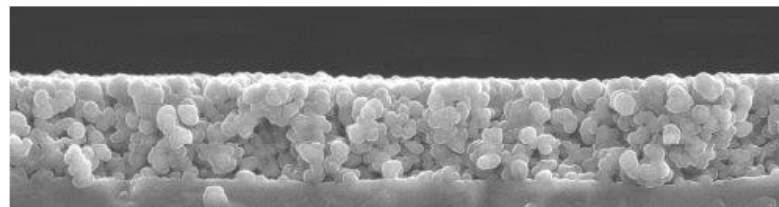
## Υλικά SOFC



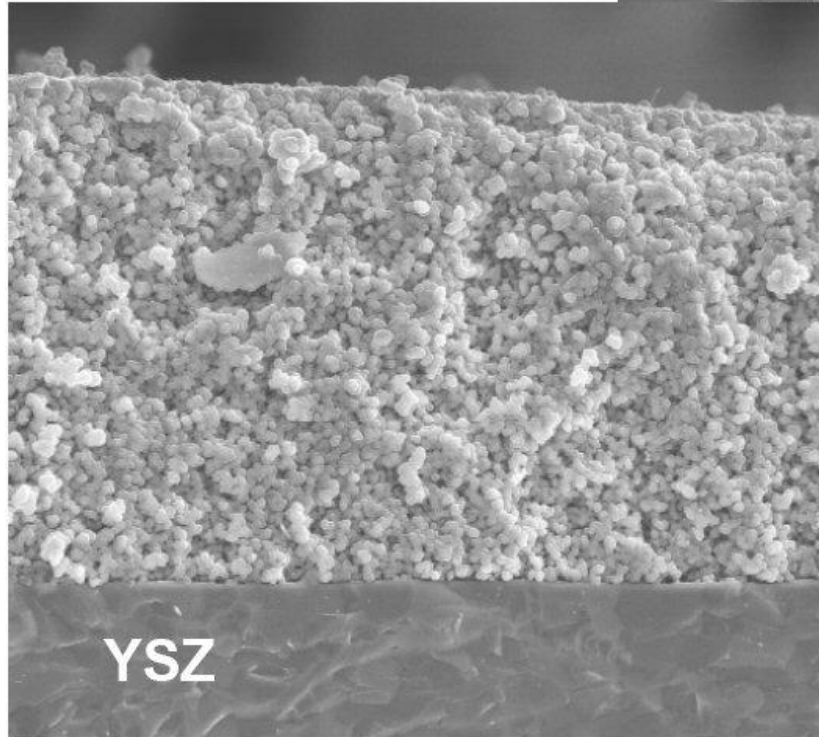


## Υλικά SOFC

LSM821 on YSZ - 1200 °C / 2h



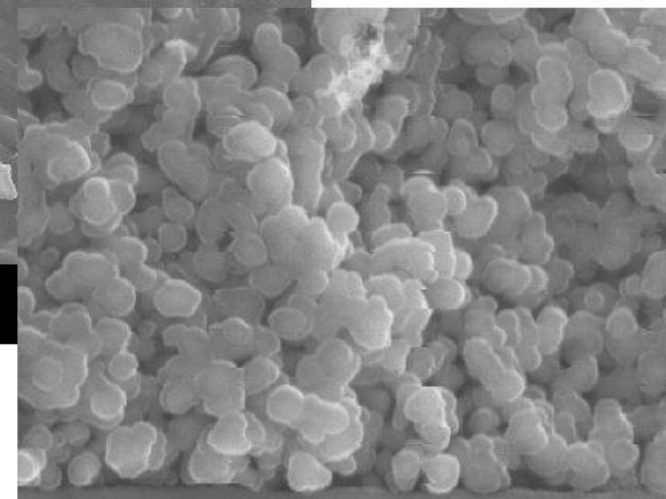
YSZ



YSZ

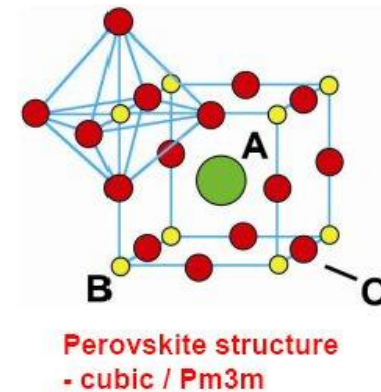
10um

6um



YSZ

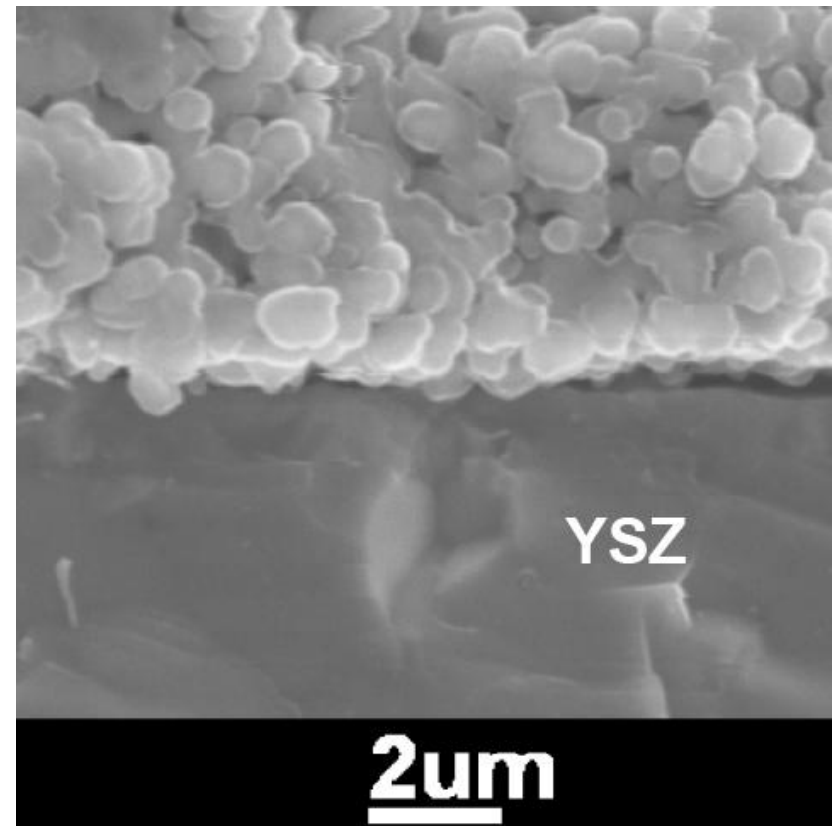
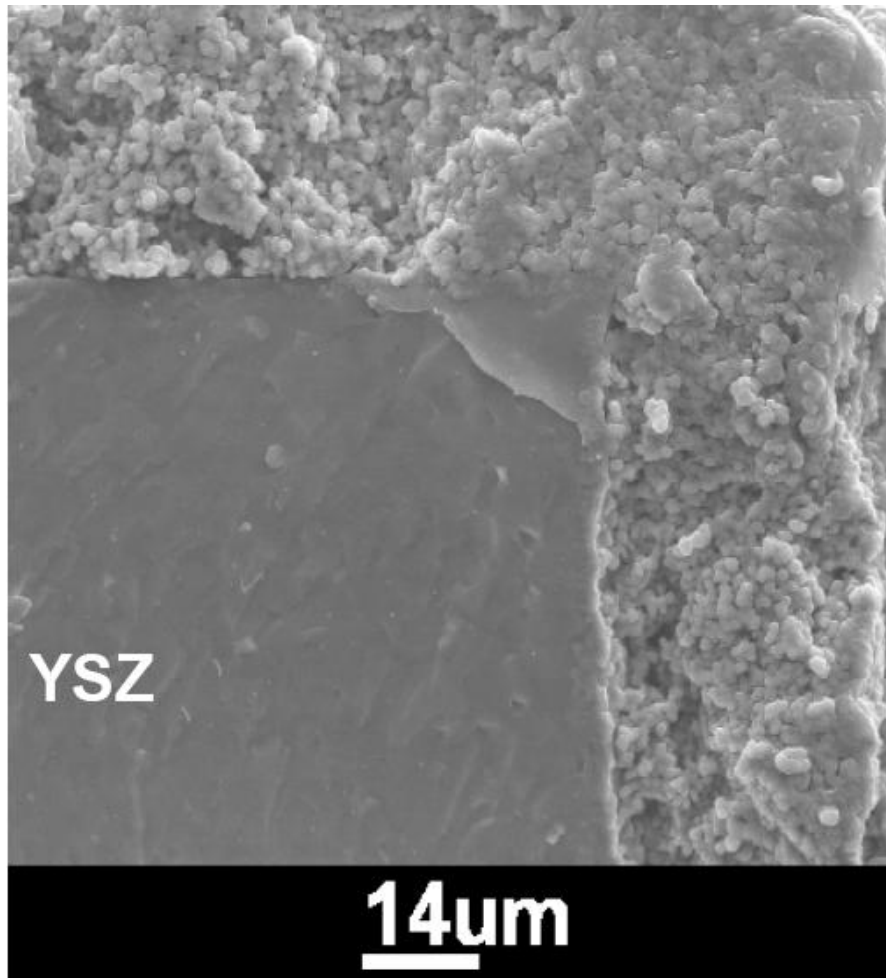
2um





## Υλικά SOFC

Απόθεση καθόδου σε  
υποστρώματα ηλεκτρολυτών



LSCF6482 σε YSZ - 1200 °C / 2h



## Παραλλαγή του συστήματος - variation

### Σύνδεση κελιών σε στοίβες - Connection of cells in stacks

|                         | In series connection                                                                | New concept: Parallel connection                                                                                      |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| αρχή                    |                                                                                     |                                                                                                                       |
| Πλεονέκτημα (assets)    | + αύξηση της τάσης<br>+ αγωγή ρεύματος μέσω μεταλλικών συνδέσεων (Interconnector)   | + Gasripes μπορούν να χρησιμοποιηθούν για συλλογή ρεύματος<br>+ απλοποιημένη σύνδεση<br>+ υψηλή αξιοπιστία συστήματος |
| Μειονέκτημα (drawbacks) | - Gasripes πρέπει να απομονωθούν-<br>- πιθανή αποτυχία<br>→ Ένα κελί προκαλεί βλάβη | -χαμηλή τάση<br>→ Σε σειρά σύνδεση παράλληλων στοιβών !!!                                                             |

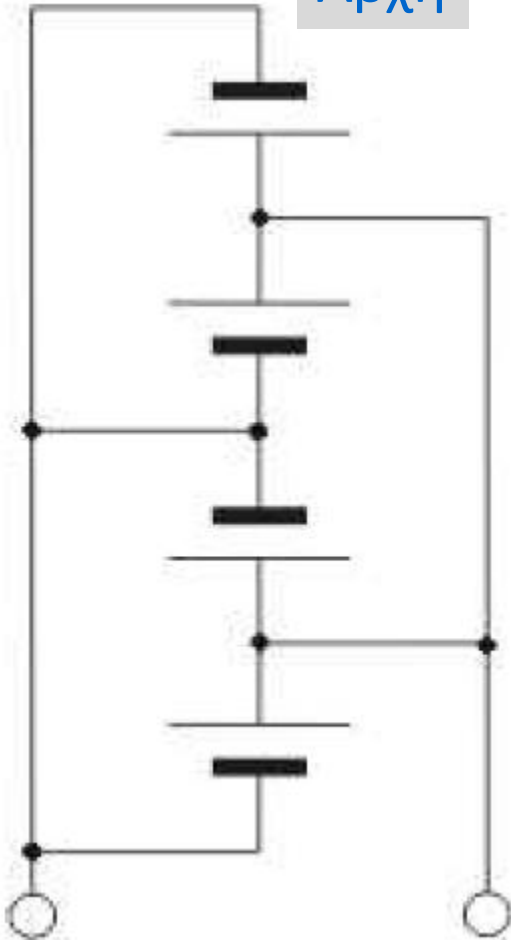




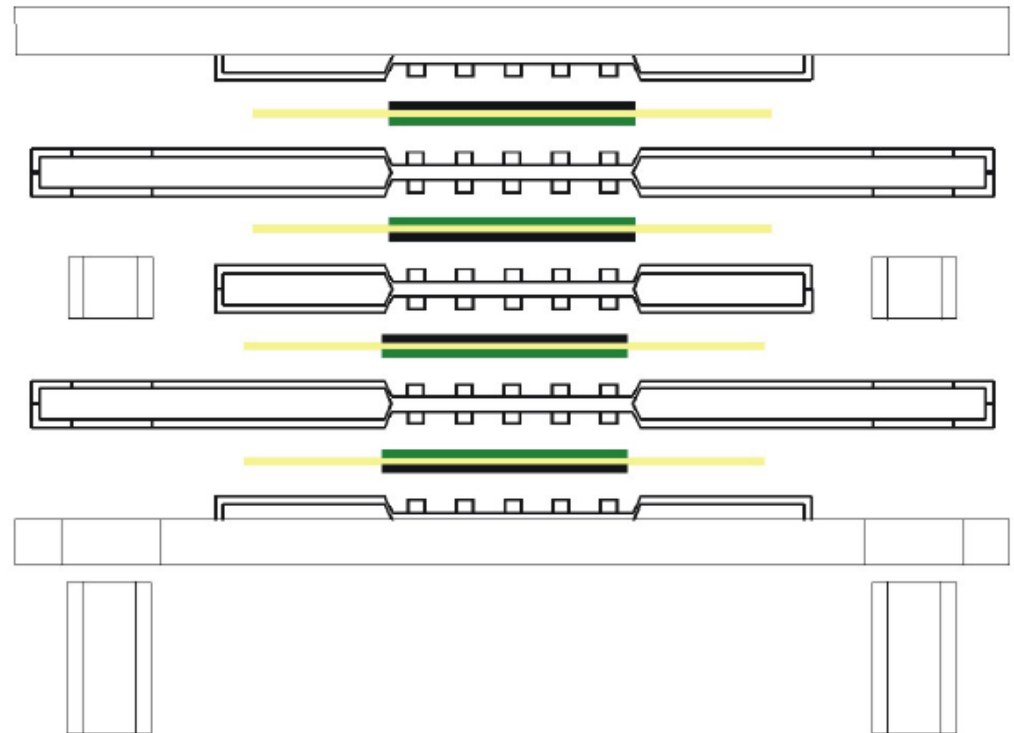
## SOFC

### Παράλληλη ένωση στοίβων (stacks) - Parallel stack assembly

Αρχή



Πιθανός σχεδιασμός





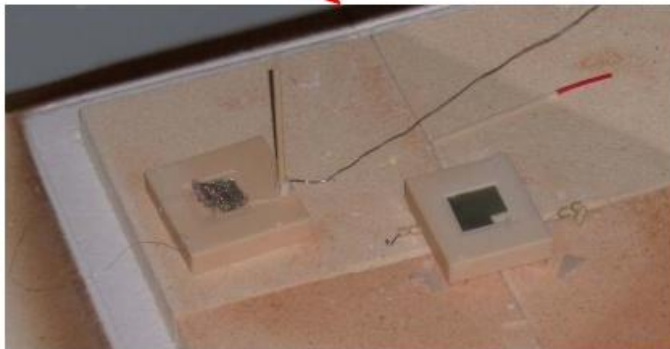
## SOFC



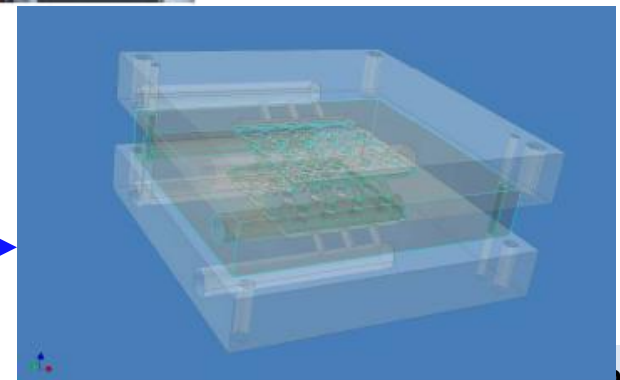
### SOFC test : φούρνος και μονάδα ελέγχου



Mass spectrometer και impedance spectrometer

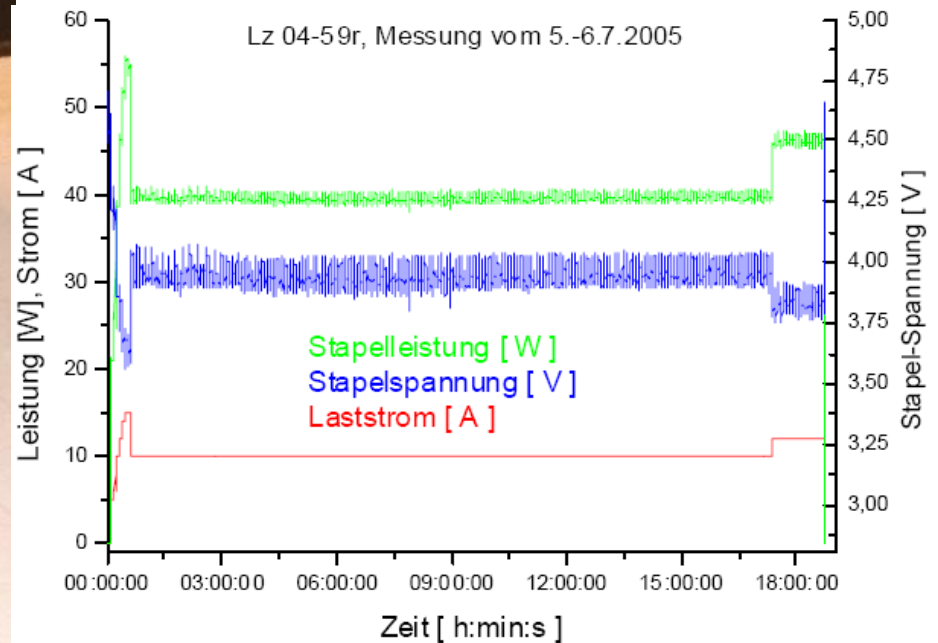


Ένωση κελιών  
(housing)



## SOFC

### Στοιίβες (Stack) Test



Στοιίβα (Stack) με 30 Cells



## SOFC

### Πεδία εφαρμογών των fuel cells

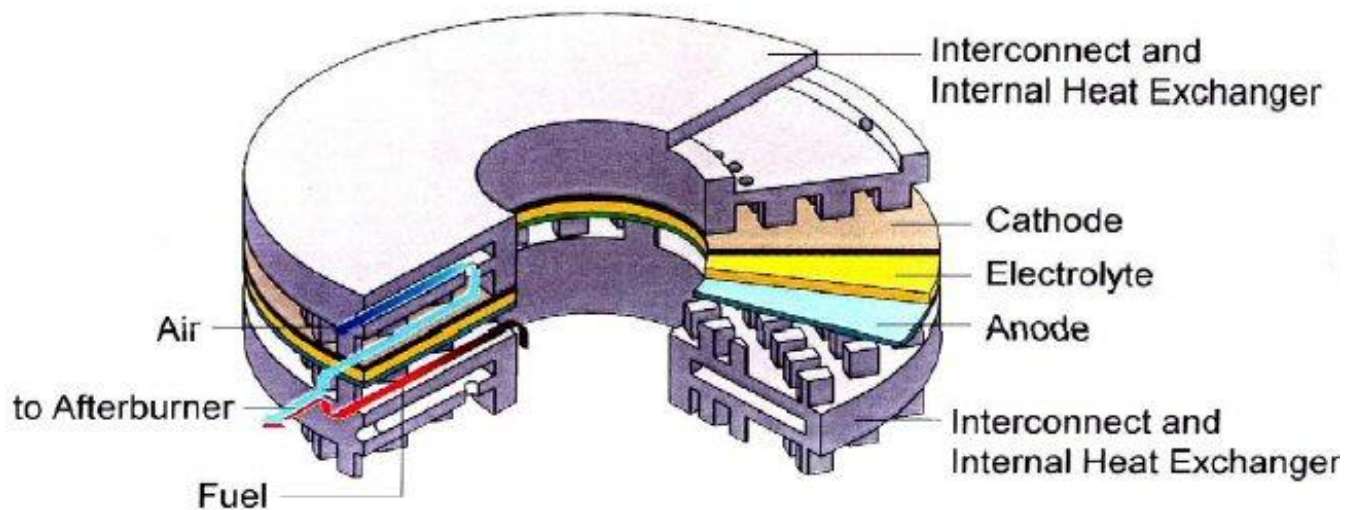
- Fuel cells για στατικές εφαρμογές:
  - εργοστάσια ενέργειας, θερμομονωτικά και εργοστάσια ενέργειας, οικιακά, ...
  - τα Fuel cells αντικαθιστούν ή υποστηρίζουν την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας σε σπίτια
  - εύρος ισχύος από kW έως MW
- Fuel cells για φορητές εφαρμογές:
  - Laptop, κινητά τηλέφωνα, Chipcards, ...
  - τα Fuel cells αντικαθιστούν συσσωρευτές και μπαταρίες
  - εύρος ισχύος από mW έως W
- Fuel cells για κινητές εφαρμογές:
  - αυτοκίνητα (cars), πλοία, ...
  - τα Fuel cells αντικαθιστούν κινητήρες
  - εύρος ισχύος από αρκετά kW



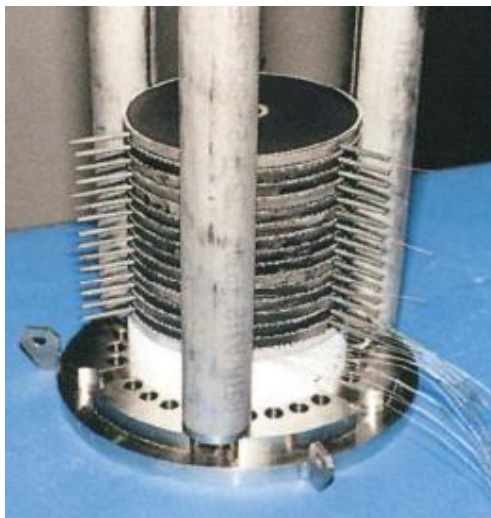


## SOFC

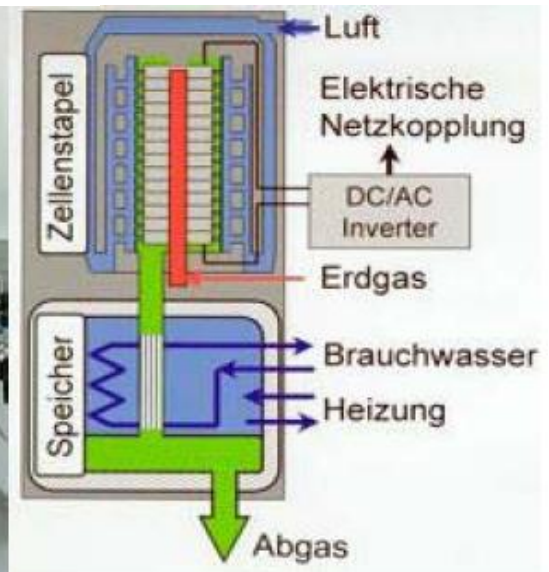
### SOFC για αποσυγκεντρωμένες εφαρμογές : Sulzer-Hexis (2001)



μονοκρύσταλλος



στοίβα



Παράδειγμα : Sulzer-Hexis, House heater HXS 1000

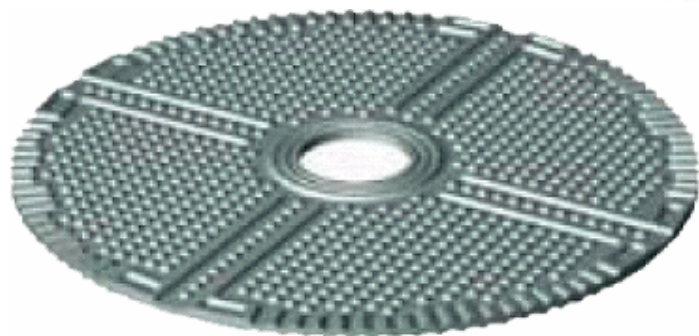
## SOFC

### Hexis: νέο σχέδιο (2006)

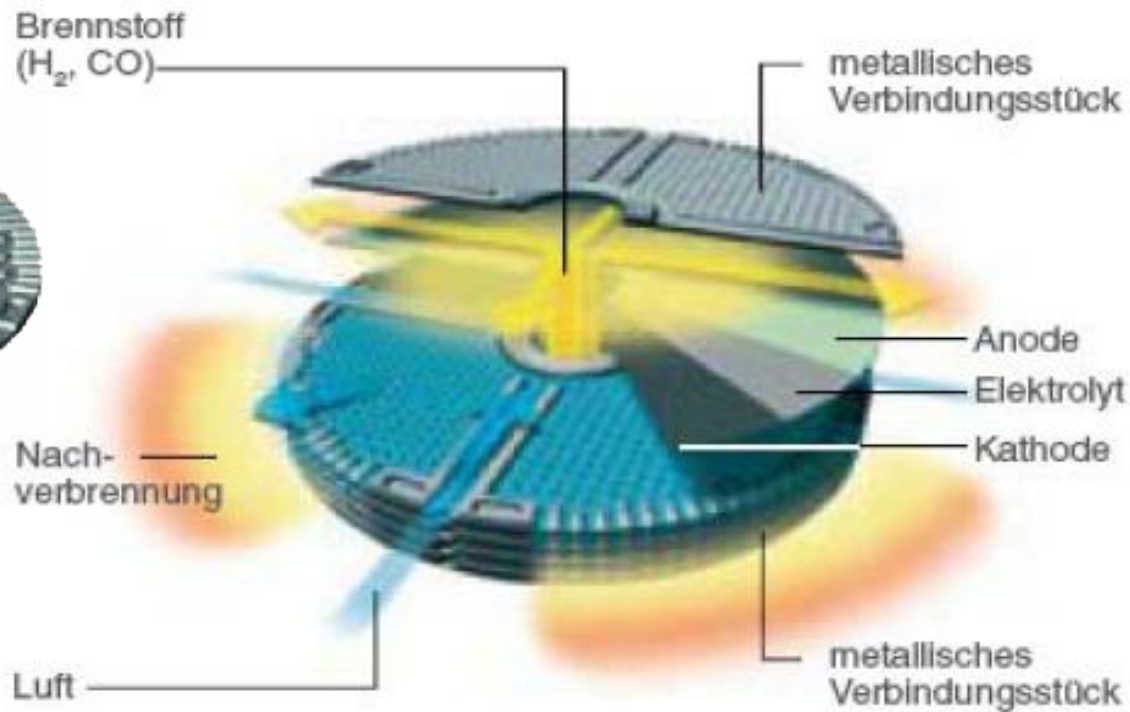
Sulzer-Hexis, house unit Galileo

Συνεχής εξέλιξη:

- Μονός δίσκος συλλογής ρεύματος
- catalytic oxidation instead of steamreforming



Electrical power output : 1 kW  
Thermal power output: 2,5 kW  
Thermal power afterburner: 20 kW  
Electrical efficiency: 25-30 %  
(Target >30%)  
Overall efficiency: ca. 85 %  
Fuel cell type: Hexis SOFC



βελτίωση: ½ όγκος και ½ τιμή